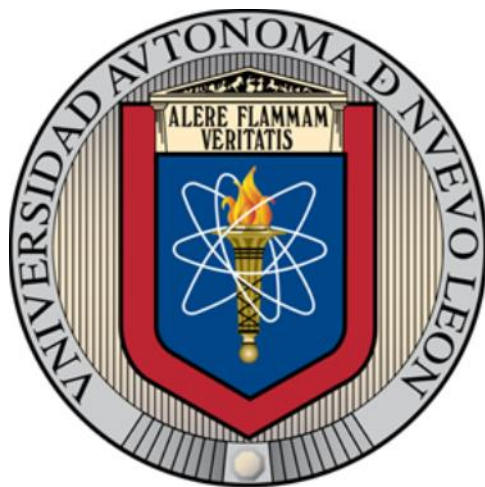


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DETERMINACIÓN DE BPA Y 4TBP EN AGUA RESIDUAL MEDIANTE
SPE-MSFIA-HPLC-UV Y SU DEGRADACIÓN POR FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA EMPLEANDO Al-TiO_2**

PRESENTA

L. Q. I. ROMEO VILLARREAL MORALES

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA
ANALÍTICA AMBIENTAL**

NOVIEMBRE, 2019

**Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas
División de Estudios de Posgrado**



**Determinación de BPA y 4tBP en agua residual mediante SPE-MSFIAHPLC-
UV y su degradación por fotocátalisis heterogénea empleando
Al-TiO₂**

**Presenta
L. Q. I. Romeo Villarreal Morales**

**Como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias
con Orientación en Química Analítica Ambiental**

Noviembre de 2019



Determinación de BPA y 4tBP en agua residual mediante SPE-MSFIA-
HPLC-UV y su degradación por fotocátalisis heterogénea empleando
 Al-TiO_2

Aprobación de Tesis:

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Presidente

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Secretario

Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Vocal

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Suplente

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado



Determinación de BPA y 4tBP en agua residual mediante SPE-MSFIA-HPLC-UV y su degradación por fotocatálisis heterogénea empleando Al-TiO₂

Comité Tutorial:

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Director

Dra. Laura Hinojosa Reyes
Co-Directora

Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Tutor 1

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Tutor 2

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Tutor 3



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN □ FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

A QUIEN CORRESPONDA:

Por medio de la presente, nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título “DETERMINACIÓN DE BPA Y 4TBP EN AGUA RESIDUAL MEDIANTE SPE-MSFIA-HPLC-UV Y SU DEGRADACIÓN POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO Al-TiO_2 ” y que fue realizado por la L.Q.I. ROMEO VILLARREAL MORALES. El trabajo de tesis fue desarrollado en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Escuela de Graduados en Ciencias, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección de los Dres. Laura Hinojosa Reyes y Jorge Luis Guzmán Mar.

Durante la realización del trabajo el alumno recibió una beca académica de CONACyT (635734). El trabajo de investigación fue financiado por el Programa de Apoyo de la Facultad de Ciencias Químicas y a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT-UANL 2019).

Atentamente

Alere Flammam Veritatis

Monterrey, Nuevo León. Noviembre de 2019.

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

Director de tesis

Dra. Laura Hinojosa Reyes

Co-Director de tesis

RESUMEN

L. Q. I. ROMEO VILLARREAL MORALES

Fecha de graduación: Noviembre, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio:	Determinación de BPA y 4tBP en agua residual mediante SPE-MSFIA-HPLC-UV y su degradación por fotocátalisis heterogénea empleando Al-TiO ₂
Número de páginas:	144
	Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental
Área de estudio:	Química Analítica Ambiental

Propósito y método del estudio:

En el presente trabajo se desarrolló una metodología automatizada (SPE-MSFIA-HPLC-UV) para la determinación de Bisfenol A (BPA) y 4-terc butilfenol (4tBP) en muestras de agua residual y su posterior degradación por fotocátalisis heterogénea. La etapa de preconcentración fue evaluado mediante un diseño experimental factorial fraccionado 3³⁻¹ para obtener el mayor porcentaje de recuperación de los analitos, proponiendo como factores evaluados pH de la disolución (6, 9 y 12), adsorbente (membrana C-18, SDB-XC, SDB-RPS) y volumen de muestra (5, 10 y 15 mL). Se determinaron los límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ) así como la linealidad del método, el factor de enriquecimiento, la precisión y la exactitud del método. Se determinó el contenido de estos contaminantes emergentes (CE) en agua residual en varias etapas del proceso para el tratamiento del agua residual de dos plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) en las cuales previamente se realizó un muestreo y su caracterización fisicoquímica. Para las muestras de la PTAR se obtuvo el porcentaje de recuperación con la finalidad de evaluar el efecto matriz.

Una vez detectados el BPA y 4tBP se llevó a cabo su degradación por fotocátalisis heterogénea empleando el catalizador de Al-TiO₂. Los materiales fueron preparados incorporando diferentes porcentajes de Al (0.05, 0.275 y 0.5 wt%) los cuales se sintetizaron vía sol-gel asistido por microondas (MW) empleando como precursores de síntesis isopropóxido de titanio e isopropóxido de aluminio. La síntesis se llevó a cabo a 150 °C durante 1 h y posteriormente los sólidos fueron calcinados a 550 °C. El TiO₂ sin dopar se preparó como material de referencia bajo las mismas condiciones de síntesis sin la adición de isopropóxido de aluminio. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), UV-Vis reflectancia difusa (DRS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), RAMAN, fisisorción de nitrógeno, microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) y emisión atómica acoplado con plasma

inducido por microondas (MP-AES). La degradación de los CE se realizó bajo 3 h de radiación UV (265 nm), 10 mg L⁻¹ de cada analito en mezcla y 1 g L⁻¹ de catalizador. El seguimiento de la degradación de BPA y 4tBP se realizó mediante HPLC-UV y la mineralización mediante un analizador de carbón orgánico total (COT). Para definir las mejores condiciones de degradación de BPA y 4tBP se utilizó un diseño de experimento factorial 3² evaluando pH de la disolución (3, 6 y 9) y porcentaje de aluminio incorporado (0.05, 0.275 y 0.5 wt%). Una vez establecida la mejor condición se evaluó la formación de intermediarios así como la degradación en una matriz de agua residual.

Contribuciones y conclusiones:

Con la metodología automatizada y en línea SPE-MSFIA-HPLC-UV se determinó la presencia de BPA y 4tBP en agua residual en dos plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) en concentraciones de 5.85 ± 0.3 a 21.5 ± 3.2 µg L⁻¹. La recuperación máxima para los dos analitos se obtuvo en 30 mL de muestra, pH 7 y empleando SDB-RPS como adsorbente, alcanzando una recuperación del 99.5 y 86.41 % para BPA y 4tBP. El método presentó linealidad en un rango de 5 a 80 µg L⁻¹, con LOD de 1.3 y 1.0 µg L⁻¹ y factores de enriquecimientos del 66.3 y 58.3 para BPA y 4tBP, respectivamente. El método fue reproducible y repetible. Los porcentajes de recuperación en muestras de PTAR fueron aceptables (72 a 99.2 %) en comparación con otros estudios citados.

En cuanto a la síntesis de los materiales, mediante MP-AES se confirmó que el método de síntesis sol-gel asistido por microondas permitió la incorporación efectivamente del aluminio en la estructura del TiO₂ (~100 % del la cantidad de aluminio adicionada durante la síntesis). Mediante XPS se confirmó la incorporación sustitucional del Al³⁺ en la red cristalina del TiO₂. Los catalizadores obtenidos presentan una morfología esférica y tamaño nanométrico que forma aglomerados. El borde de absorción de los catalizadores no se ve afectado cuando el porcentaje de aluminio superó el 0.275 % de incorporación. Al incrementar el porcentaje de Al³⁺ en el TiO₂ disminuyó el tamaño de cristalito y se incrementó el área superficial del material. El material con 0.05 wt% aluminio presentó mayor actividad fotocatalítica con respecto al TiO₂ sin dopar en la degradación de BPA y 4tBP lo cual podría ser atribuido a que se reduce la velocidad de recombinación del par electrón-hueco. Se encontró que la mejor condición en la degradación de BPA y 4tBP bajo radiación UV fue a pH 4.9 empleando el material Al-TiO₂ 0.05 wt%. El seguimiento a intermediarios permitió dilucidar el mecanismo de degradación para ambos contaminantes en mezcla. Al emplear radiación solar simulada se incrementó el porcentaje de degradación, sin embargo el porcentaje de mineralización fue similar. La matriz de agua residual de la salida del reactor biológico no afecta la actividad fotocatalítica del catalizador en la degradación de BPA y 4tBP bajo radiación solar simulada por lo que esta metodología puede aplicarse como un tratamiento terciario en la remoción de este tipo de contaminantes emergentes.

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada principalmente a mi familia que es mi motor y a todas las personas que me apoyaron y aconsejaron estos dos últimos años ...

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría (número de becario: 635734) y al Programa de Becas Mixtas de Movilidad Nacional.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial al Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental por todas las facilidades otorgadas para la realización del presente proyecto de investigación.

A mis asesores el Dr. Jorge Guzmán Mar y la Dra. Laura Hinojosa Reyes, por todas las atenciones, enseñanzas, correcciones, consejos, retroalimentaciones, regaños y horas de práctica invertidas a lo largo de la maestría, que al final de cuentas dieron sus frutos, enriqueciendo a esta tesis y a su autor. Porque sé que sus enseñanzas son las que trascenderán en mi carrera profesional y en los retos por venir.

A todos mis amigos y compañeros que tuve la fortuna de conocer a lo largo de mi estadía, por sus consejos y apoyo. Me llevo gratos momentos y convivencias que hicieron un ambiente cálido y sano donde crecí como persona. En especial a Edgar y Marylin quienes estuvieron conmigo de principio a fin, a Raffy por sus buenos consejos e historias, a Diana por su apoyo motivacional en los distintos congresos donde fue divulgado este trabajo y a Charly que llego para agregar buena convivencia al grupo de trabajo. Así como a toda la familia del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental que llevare siempre en mi memoria con muy buenos recuerdos.

A mi comité de tesis el Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz, la Dra. María de Lourdes Maya Treviño y el Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa, por sus correcciones y sugerencias que ayudaron en gran medida a darle forma y valor a esta tesis.

Así como a todos los profesores-doctores, personal administrativo y compañeros del posgrado por sus atenciones, gracias a ellos me llevo una de las mejores experiencias.

Alere flammam veritatis.-

Índice

Lista de figuras	1
Lista de tablas.....	4
Abreviaturas	6
Capítulo 1. Introducción	8
1.1 Introducción	8
1.2 Antecedentes	12
1.2.1. Determinación de BPA y 4tBP	13
1.2.2 Degradación por fotocátalisis heterogénea.....	15
1.2.3 Análisis crítico de la Literatura	17
1.3 Aportación científica	18
1.4 Hipótesis	18
1.5 Objetivo general.....	19
1.6 Objetivos específicos	19
Capítulo 2. Marco teórico	20
2.1 Contaminantes emergentes: bisfenol A (BPA) y 4-terc-butilfenol (4tBP)	20
2.1.1 Bisfenol A.....	20
2.1.2 4-terc-butilfenol	21
2.2 Planta de tratamiento de agua residual (PTAR).....	22
2.3 Implementación de métodos automatizados acoplados a extracción en fase sólida (SPE).	23
2.3.1 Análisis de flujo segmentado (SFA)	25
2.3.2 Análisis por inyección secuencial (SIA).....	26
2.3.3 Análisis por inyección en flujo multiconmutado (MCFIA).....	27
2.3.4 Análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA).....	28
2.4 Procesos avanzados de oxidación: fotocátalisis heterogénea.....	30
2.4.1 Fotocátalisis heterogénea.....	31
2.4.2 Preparación de catalizadores base TiO ₂ incorporado con metales vía sol-gel	32
2.5 Técnicas de caracterización de fotocatalizadores.....	33
2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)	33
2.5.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	34

2.5.3 Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)	35
2.5.4 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS)	36
2.5.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	36
2.5.6 Espectroscopia Raman	37
Capítulo 3. Materiales y métodos	39
3.1 Reactivos	39
3.1.1 Reactivos empleados para la determinación de BPA y 4tBP en agua residual	39
3.1.2 Reactivos empleados para la síntesis del catalizador Al-TiO ₂ y degradación de BPA y 4tBP	39
3.2 Implementación del procedimiento HPLC-UV	40
3.3 Implementación de la etapa de preconcentración (SPE) por MSFIA.....	42
3.4 Muestreo de agua residual de PTAR	48
3.5 Determinación de BPA y 4tBP en agua residual por SPE-HPLC-UV	51
3.6 Síntesis y caracterización del catalizador Al-TiO ₂	52
3.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica de Al-TiO ₂ en la degradación de BPA y 4tBP.....	54
3.8 Identificación de los intermediarios formados en la degradación de BPA y 4tBP mediante LC-MS.	58
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	60
4.1 Caracterización fisicoquímica de agua residual	60
4.1.1 Planta de tratamiento 1	60
4.1.2 Planta de tratamiento 2.	62
4.2 Implementación del método cromatográfico HPLC-UV.....	64
4.2.1 Determinación de la longitud de onda de máxima absorción para BPA y 4tBP	64
4.2.2 Efecto de la composición de la fase móvil en la separación cromatográfica de BPA y 4tBP.....	65
4.2.3 Obtención de los parámetros analíticos del sistema HPLC-UV.....	69
4.3 Implementación del sistema de preconcentración SPE-MSFIA-HPLC-UV.....	70
4.3.1 Obtención de las condiciones de preconcentración (SPE)	70
4.3.2 Obtención de los parámetros analíticos del método SPE-MSFIA-HPLC-UV	81

4.4 Determinación de BPA y 4tBP en agua residual por SPE-HPLC-UV	83
4.5 Caracterización de los catalizadores Al-TiO ₂ y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de BPA y 4tBP.....	88
4.5.1 Caracterización del material Al-TiO ₂	90
a) Microscopia electrónica de barrido	90
b) Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.....	92
c) Determinación del porcentaje de aluminio incorporado en los catalizadores Al-TiO ₂ por MP-AES.	93
d) Determinación de la E _g de los catalizadores Al-TiO ₂ por Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.....	94
e) Caracterización estructural por difracción de rayos X.	96
f) Caracterización estructural por espectroscopia Raman.....	99
g) Caracterización estructural por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	101
h) Determinación del área superficial y distribución del tamaño de poro de los catalizadores Al-TiO ₂	105
i) Punto de carga cero del material mediante el potencial Z	107
4.5.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de Al-TiO ₂ en la degradación de BPA y 4tBP	108
a) Análisis estadístico para la degradación de BPA y 4tBP.	108
b) Maximización de la respuesta	114
4.5.3 Pruebas control en la degradación fotocatalítica de BPA y 4tBP.....	117
4.6 Seguimiento a intermediarios en la degradación de BPA y 4tBP	120
4.7 Degradación de BPA y 4tBP en agua residual obtenida de la salida del reactor biológico.....	123
Capítulo 5. Conclusiones	126
Referencias.....	128
Anexos.....	135

Lista de figuras

FIGURA 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL A) BISFENOL A Y B) 4-T-BUTILFENOL.	8
FIGURA 2. ESQUEMA DE UN SISTEMA DE ANÁLISIS EN FLUJO SEGMENTADO (SFA)	26
FIGURA 3. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UN SISTEMA DE ANÁLISIS POR INYECCIÓN SECUENCIAL (SIA).	27
FIGURA 4. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UN SISTEMA EN FLUJO MULTICONMUTADO (MCFIA)	28
FIGURA 5. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UN SISTEMA POR INYECCIÓN EN FLUJO MULTIJERINGA	29
FIGURA 6. DIAGRAMA ENERGÉTICO DE DISTINTOS ESTADOS VIBRACIONALES, EN EL QUE SE MUESTRAN LAS TRANSICIONES ENTRE ESTADOS ENERGÉTICOS PARA DIFERENTES INTERACCIONES LUZ- MATERIA.....	38
FIGURA 7. ESPECTROFOTÓMETRO UV-Vis VARIAN CARY 50.....	40
FIGURA 8. ESQUEMA DEL SISTEMA DE HPLC CON DETECCIÓN UV EMPLEADO.	41
FIGURA 9. SISTEMA DE PRECONCENTRACIÓN SPE-MSFIA.....	43
FIGURA 10. VÁLVULA DE SELECCIÓN MULTICANAL.	44
FIGURA 11. PRECONCENTRADOR EN FLUJO Y MEMBRANA PARA EL SISTEMA SPE-MSFIA.	45
FIGURA 12 GRUPOS FUNCIONALES DE ADSORBENTES USADOS EN SPE, A) OCTADECILSILANO, B) ESTIRENO DIVINILBENCENO Y C) ESTIRENO DIVINILBENCENO SULFONADO.....	46
FIGURA 13. PUNTOS DE MUESTREO EN LA PLANTA 1.	49
FIGURA 14. PUNTOS DE MUESTREO EN LA PLANTA 2.	50
FIGURA 15. Sonda de campo ORION STAR A329 PH/ISE/CONDUCTIVIDAD/OXÍGENO DISUELTO.....	51
FIGURA 16. SISTEMA DE FILTRACIÓN A VACÍO, MATRAZ KITASATO, EMBUDO BUCHNER Y BOMBA DE VACÍO.	51
FIGURA 17. ESQUEMA DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES AL-TiO ₂ POR EL MÉTODO SOL- GEL MW.	52
FIGURA 18. MICROONDAS MARS 6 EMPLEADO PARA SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	53
FIGURA 19. ESQUEMA DEL REACTOR FOTOCATALÍTICO EMPLEADO PARA LA DEGRADACIÓN DE BPA Y 4tBP.....	57
FIGURA 20. ANALIZADOR DE CARBÓN ORGÁNICO TOTAL TOC-VsCH SHIMADZU.	58
FIGURA 21. ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV PARA BPA Y 4tBP, 10 mg L ⁻¹ c/u.....	65
FIGURA 22. EFECTO EN LA RELACIÓN CH ₃ CN:H ₂ O COMO FASE MÓVIL EN LA SEPARACIÓN DE BPA Y 4tBP POR HPLC, CONCENTRACIÓN DE LOS ANALITOS: 10 mg L ⁻¹ c/u.	66
FIGURA 23. EFECTO DEL PH DE LA FASE MÓVIL EN LA SEPARACIÓN DE BPA Y 4tBP, 10 mg L ⁻¹ c/u....	67
FIGURA 24. CROMATOGRAMA DE BPA Y 4tBP, 10 mg L ⁻¹ c/u BAJO LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES DESCRITAS EN LA TABLA 13.	68

FIGURA 25. GRÁFICOS DE PARETO PARA EFECTOS ESTANDARIZADOS; A) GRÁFICO DE BPA, B) GRÁFICO DE 4TBP.	74
FIGURA 26. GRÁFICAS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA “PH DE MUESTRA VS MEMBRANA” PARA A) BPA Y B) 4TBP, VALOR DE VM ESTÁNDAR EN 15 ML.....	76
FIGURA 27. GRÁFICAS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA “VOLUMEN DE MUESTRA (VM) VS PH DE SOLUCIÓN” PARA A) BPA Y B) 4TBP, VALOR DE MEMBRANA EN 1 (SDB-RPS).....	77
FIGURA 28. GRÁFICAS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA “VOLUMEN DE MUESTRA (VM) VS MEMBRANA” PARA A) BPA Y B) 4TBP, VALOR DE PH EN 7.	79
FIGURA 29. EFECTO DEL VOLUMEN DE PRECONCENTRACIÓN DE BPA Y 4TBP DE LA MEMBRANA SDB-RPS.	81
FIGURA 30. CROMATOGRAMAS DEL AGUA INFLUENTE CON Y SIN ENRIQUECER DE LAS PTAR, A) PLANTA 1, B) PLANTA 2; AGUA ENRIQUECIDA CON BPA Y 4TBP 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ (c/u).....	84
FIGURA 31. MICROGRAFÍAS DE LOS CATALIZADORES A) TiO_2 B) Al-TiO_2 0.05, C) Al-TiO_2 0.275, D) Al-TiO_2 0.5% OBTENIDAS A UN AUMENTO DE $\times 100,000$	91
FIGURA 32. MICROGRAFÍAS HR-TEM PARA LOS MATERIALES DE A) TiO_2 , B) Al-TiO_2 0.05, C) Al-TiO_2 0.275 Y D) Al-TiO_2 0.5.	92
FIGURA 33. IMÁGENES HR-TEM DE A) TiO_2 , B) PATRÓN CRISTALINO DEL TiO_2 , C) Al-TiO_2 0.5, D) PATRÓN CRISTALINO DEL Al-TiO_2 0.5.	93
FIGURA 34. GRÁFICA DE LA FUNCIÓN DE KUBELKA-MUNK $[F(R)h\nu]^{1/2}$ VS ENERGÍA (eV) PARA LOS CATALIZADORES DE Al-TiO_2	95
FIGURA 35. DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES DE TiO_2 CON DIFERENTE PORCENTAJE DE ALUMINIO INCORPORADO.	97
FIGURA 36. DESPLAZAMIENTO DEL ÁNGULO DE DIFRACCIÓN EN EL PLANO (101) DEL Al-TiO_2 0.05 %.	98
FIGURA 37. ESPECTRO RAMAN DE A) Al-TiO_2 0.05 Y B) DESPLAZAMIENTO EN LA SEÑAL A 144 cm^{-1} CON EL INCREMENTO DEL % DE AL INCORPORADO.	100
FIGURA 38. ESPECTRO XPS FULL SCAN DEL MATERIAL Al-TiO_2 0.05.	102
FIGURA 39. SEÑALES DE XPS PARA TITANIO PARA LOS MATERIALES TiO_2 , Al-TiO_2 0.05 Y Al-TiO_2 0.5.	103
FIGURA 40. DECONVOLUCIÓN EN LA SEÑAL DE $\text{Al}2\text{p}$ DEL ESPECTRO XPS DE A) Al-TiO_2 0.5, B) Al-TiO_2 0.275, C) Al-TiO_2 0.05.	104
FIGURA 41. DECONVOLUCIÓN DEL ESPECTRO XPS DEL MATERIAL Al-TiO_2 0.05 EN LA SEÑAL DE $\text{O}1\text{s}$	105
FIGURA 42. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO DE LOS CATALIZADORES Al-TiO_2	106
FIGURA 43. GRÁFICA DE POTENCIAL Z VS PH PARA LOS CATALIZADORES DE TiO_2 Y Al-TiO_2 0.05....	107
FIGURA 44. GRÁFICO DE PARETO PARA EFECTOS ESTANDARIZADOS DE A) D-BPA, B) D-4TBP.	113

FIGURA 45. GRÁFICOS DE CONTORNO PARA LA DEGRADACIÓN DE A) D-BPA, B) D-4tBP.....	114
FIGURA 46. DEGRADACIÓN Y PRUEBAS CONTROL PARA A) BPA Y B) 4tBP EMPLEANDO 10 MG L ⁻¹ DE C/U, VOLUMEN DE 250 ML, 1 G L ⁻¹ DE CATALIZADOR Y PH 4.9; RADIACIÓN SOLAR SIMULADA INTENSIDAD 30 W/M ²	118
FIGURA 47. PORCENTAJE DE MINERALIZACIÓN DE BPA Y 4tBP PARA LOS PROCESOS DE DEGRADACIÓN DESCRITOS EN LA FIGURA 46	120
FIGURA 48. RUTA DE DEGRADACIÓN PROPUESTA PARA BPA Y 4tBP, OBTENIDA MEDIANTE LC-MS..	122
FIGURA 49. DEGRADACIÓN DE BPA Y 4tBP EN MATRIZ DE AGUA RESIDUAL DE LA SALIDA DEL REACTOR BIOLÓGICO DE LA PLANTA 1; ENRIQUECIDO CON 10 MG L ⁻¹ DE CONTAMINANTE C/U, RADIACIÓN SOLAR SIMULADA INTENSIDAD 30 W/M ² . –RB REACTOR BIOLÓGICO, -Dw AGUA DESTILADA.....	124

Lista de tablas

TABLA 1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL BPA	21
TABLA 2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL 4TBP	22
TABLA 3. PROPIEDADES DE LAS PRINCIPALES FASES ESTACIONARIAS EMPLEADAS PARA SPE.	24
TABLA 4. TIPOS DE PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN.	31
TABLA 5. FACTORES A EVALUAR EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL FRACCIONADO 3^{3-1}	47
TABLA 6. MATRIZ DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL FRACCIONADO 3^{3-1}	48
TABLA 7. FACTORES A EVALUAR EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL FRACCIONADO 3^2 , APLICADO EN LA DEGRADACIÓN DE BPA Y 4TBP.	55
TABLA 8. MATRIZ DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL 3^2 , APLICADO EN LA DEGRADACIÓN DE BPA Y 4TBP.	56
TABLA 11. PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL DE LA PLANTA 1.	60
TABLA 12. PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DE LAS MUESTRAS DE AGUA RESIDUAL DE LA PLANTA 1.	63
TABLA 13. CONDICIONES DE ANÁLISIS POR HPLC-UV.	68
TABLA 14. PARÁMETROS ANALÍTICOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA HPLC-UV.	69
TABLA 16. MATRIZ DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS CON % DE RECUPERACIÓN DE BPA Y 4TBP EXPERIMENTAL VS PREDICHO.	71
TABLA 17. COEFICIENTES DE DETERMINACIÓN PARA BPA Y 4TBP.	72
TABLA 18. ANÁLISIS DE VARIANZA EN LA PRECONCENTRACIÓN DE BPA.	72
TABLA 19. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA PRECONCENTRACIÓN DE 4TBP.	73
TABLA 20. ANÁLISIS DE PERFIL DE DESEABILIDAD RECUPERACIÓN PREDICHA VS EXPERIMENTAL.	80
TABLA 21. PARÁMETROS ANALÍTICOS OBTENIDOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN UTILIZANDO EL SISTEMA SPE-MSFIA-HPLC-UV.	82
TABLA 23. CONCENTRACIONES DE BPA Y 4TBP ENCONTRADO EN EL AGUA RESIDUAL Y PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN.	86
TABLA 24. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LA METODOLOGÍA EMPLEADA CON RESPECTO A OTROS TRABAJOS.	87
TABLA 25. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES TiO_2 Y Al-TiO_2	89
TABLA 26. RESULTADOS DEL PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN DE BPA Y 4TBP PARA EL EXPERIMENTOS DE LA MATRIZ DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL 3^2	109
TABLA 27. RESUMEN DE LOS MODELOS PARA BPA Y 4TBP	110
TABLA 28. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA DEGRADACIÓN DE BPA	111

TABLA 29. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA DEGRADACIÓN DE 4TBP	112
TABLA 30. MAXIMIZACIÓN COMPUESTA DE LA RESPUESTA: D-BPA Y D-4tBP	116
TABLA 31. CONTENIDO DE ANIONES Y CATIONES EN LA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL DE LA SALIDA DEL REACTOR BIOLÓGICO DE LA PLANTA 1.....	125

Abreviaturas

APE	Alquilfenoles polietoxilados
Al-TiO₂	Dióxido de titanio dopado con aluminio
Al₂O₃	Óxido de Aluminio
BPA	Bisfenol A
BET	Brauner-Emmet-Teller
CG-MS	Cromatografía de gases con detección de masas
CE	Contaminante emergente
COT	Carbono Orgánico Total
CH₃CN	Acetonitrilo
C-18	Octadecilsilano
cm	Centímetro
cm⁻¹	Número de onda
DBO₅	Demanda biológica de oxígeno obtenida en 5 días
DQO	Demanda bioquímica de oxígeno
DAD	Detector de arreglo de diodos
DRX	Difracción de rayos X
Eg	Energía de banda prohibida
eV	Electrón volt
FLD	Detector de fluorescencia
FH	Fotocatálisis heterogénea
HCl	Ácido clorhídrico
HNO₃	Ácido nítrico
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
INH	Isoniazida
H₂O₂	Peróxido de hidrogeno
h	Hora
kg	Kilogramos
kPa	Kilo pascal
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación
LC-MS	Cromatografía de líquidos con detección de masas
LC₅₀	Límite de concentración donde el 50% de la población muere
MSFIA	Módulo de inyección de flujo multijeringa
MO	Materia orgánica
MW	Microondas
MVP	Válvula de selección de multiposición
MCFIA	Análisis por inyección en flujo multiconmutado
m	Metro
mm	Milímetro
mL	Mililitro
min	Minuto
µg	Microgramo
µS	Microsiemens
wt	Relación masa / masa
NOM	Norma Oficial Mexicana
NaOH	Hidróxido de sodio

NH₄OH	Hidróxido de amonio
ng	Nanogramo
•OH	Radical hidroxilo
O₃	Ozono
OD	Oxígeno disuelto
PAO	Procesos avanzados de oxidación
PET	Polietilentereftalato
PCZ	Punto de carga cero
PEEK	Poli éter éter cetona
pH	Potencial de hidrógeno
pKa	Función p de la constante de acidez
PYRA	Pirazinamida
PTAR	Planta de tratamiento de agua residual
PVC	Policloruro de vinilo
RB	Reactor biológico
RSD	Desviación estándar relativa
SDB-XC	Estireno divinilbenceno
SDB-RPS	Estireno divinilbenceno sulfonado
SFA	Análisis en flujo segmentado
SIA	Análisis por inyección secuencial
SEM	Microscopia electrónica de barrido
t	Toneladas
TiO₂	Dióxido de titanio
UV	Ultravioleta
UV-Vis DRS	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa
Vis	Visible
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
ZnO	Óxido de Zinc
4tBP	4-terc-butilfenol

Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción

El 4-terc-butilfenol (4tBP) y el bisfenol A (BPA) son productos habituales en la industria polimérica y se clasifican como contaminantes emergentes (CE) y altamente recalcitrantes [1]. El 4tBP cuya estructura química se muestra en la **Figura 1 a)**, es un derivado de los alquilfenoles polietoxilados (APE) usados como detergentes, emulsificantes, agentes humectantes y agentes dispersantes en productos de uso doméstico [2].

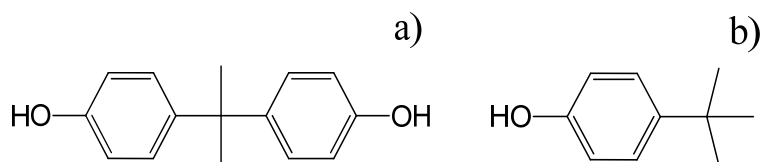


Figura 1. Estructura química del a) bisfenol A y b) 4-t-butilfenol.

La principal aplicación del 4tBP es en la industria polimérica, en la fabricación de resinas fenol-formaldehído, como iniciador en resinas epóxicas y como terminador de cadena en la síntesis de policarbonatos. Por sus propiedades, el 4tBP también es empleado en la fabricación de caucho sintético, insecticidas, pegamentos impermeables, entre otros [3]. En cuanto a su toxicidad, estudios recientes han demostrado que el 4tBP ocasiona alteraciones endocrinas y cambios metabólicos en carpas (*Cyprinus carpio*) en concentraciones menores al LC_{50} de 6.9 mg L^{-1} . La LC_{50} es una medida estándar de toxicidad que indica la mitad de la muestra de población (50%) de una prueba en un animal específico en un período determinado muere a causa de la exposición [4]. En humanos, el 4tBP ha sido vinculado al desencadenamiento de un padecimiento cutáneo conocido como vitíligo [5].

Por otro lado, el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o bisfenol A (BPA) cuya estructura química se muestra en la **Figura 1 b)**, se utiliza principalmente en la industria plástica como monómero para la fabricación de policarbonatos, resinas epoxi o poliácridatos; además de ser usado como inhibidor al final de la polimerización del policloruro de vinilo (PVC). Por lo anterior, el BPA está presente en gran variedad de productos comunes, biberones, dispositivos dentales, envases de alimentos, entre otros [6]. Estudios recientes demuestran que concentraciones elevadas de BPA en muestras de suero, orina, y líquido amniótico en humanos, generan respuestas positivas en ensayos estrogénicos *in vitro* [7]. Estudios realizados demostraron que la exposición al BPA durante el desarrollo fetal y/o la edad adulta altera la fertilidad femenina [8]. La Unión Europea clasifica al BPA como un disruptor endocrino y recientemente redujo los límites de migración del BPA para los materiales que estén en contacto con los alimentos a 0.6 mg kg^{-1} [9].

En los Estados Unidos se producen 25,000 t anuales de 4tBP [10] y alrededor de 3.8 millones de t de BPA [11]. Dada la gran producción de estos CE, el 4tBP y BPA se han detectado en distintos cuerpos de agua en concentraciones menores a $\mu\text{g L}^{-1}$. En agua de río se ha determinado BPA y 4tBP en concentraciones de hasta 2.5 y 11.3 ng L^{-1} , respectivamente [12]. El BPA se ha determinado en plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) de la zona metropolitana del valle de México en concentraciones de $2.44 \mu\text{g L}^{-1}$ [13]. En desagües de agua residual se ha determinado 4tBP en concentraciones de hasta $0.85 \mu\text{g L}^{-1}$ [14], siendo más difícil su análisis en esta última debido a la complejidad de la matriz.

Debido a las bajas concentraciones en que se han encontrado estos contaminantes emergentes en diferentes efluentes ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}), se requiere el uso de metodologías analíticas sensibles para su identificación. Las técnicas instrumentales como la cromatografía de líquidos con detector masas-masas (LC-MS/MS) o cromatografía de gases acoplada a detectores de masas (GC-MS) [13,15] son empleadas para la determinación de este tipo de contaminantes, alcanzando límites de detección (LOD) de ng L^{-1} ; sin embargo, debido a su elevado costo de adquisición y mantenimiento son poco accesibles. En este contexto metodologías analíticas como HPLC acoplada a detectores de arreglo de diodos (DAD), con fuentes de ultravioleta

(UV), visible (Vis) y/o de fluorescencia (FLD), en donde es posible emplear una etapa de preconcentración, lo que permite alcanzar LOD de $\mu\text{g L}^{-1}$, lo que las convierte en alternativas accesibles para realizar la determinación de estos CE en efluentes de agua residual [16,18]. Actualmente la extracción en fase sólida (SPE) presenta diversas ventajas en la preconcentración de analitos como lo son la facilidad para eliminación o reducción de interferencias de matriz y la capacidad de preconcentrar volúmenes de hasta 1 L y eluir en un solvente compatible con la técnica de análisis.

Debido al carácter recalcitrante y a la toxicidad de este tipo de CE, además de su determinación en sistemas ambientales, es necesario implementar metodologías para su eliminación del medio acuoso. Los procesos avanzados de oxidación (PAO) se han utilizado para la eliminación de diversos CE en agua. La fotocatálisis heterogénea (FH) es un PAO que se ha empleado ampliamente para la degradación y mineralización de diversos tipos de contaminantes, desde colorantes hasta especies recalcitrantes de preocupación emergente como el BPA [19,20]. La FH se basa en la activación de un catalizador mediante radiación igual o superior a su energía de banda prohibida (E_g) y con esto generar especies altamente reactivas, principalmente radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) que oxidan las especies orgánicas. El TiO_2 es el catalizador más empleado en FH por sus diversas características como elevada estabilidad química y física, nula toxicidad y bajo costo. Sin embargo, debido a su E_g de 3.2 eV [19], solo puede activarse bajo luz ultravioleta (UV), otra desventaja del TiO_2 es su alta velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco [19], lo cual disminuye su actividad fotocatalítica limitando su aplicación.

Diversos estudios han empleado la incorporación de trazas de iones metálicos, no metálicos, o el acoplamiento con óxidos metálicos en el catalizador de TiO_2 , siendo una alternativa para la generación de materiales fotoactivos en la región UV/Visible, además de retardar la recombinación del par electrón-hueco aumentando su eficiencia fotocatalítica. Un buen agente dopante debe presentar baja toxicidad y alta estabilidad, siendo el aluminio un dopante que cumple estas características. La incorporación de Al como Al^{3+} en el TiO_2 aumenta la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la remoción de propil-parabeno, debido a que a un bajo contenido de Al incorporado (0.04 wt % Al) incrementa la difusión y transferencia de los portadores de carga hacia la superficie del catalizador donde reacciona [21]. Por otro lado, también se ha descrito que la

incorporación de aluminio en su forma de óxido (Al_2O_3) sobre el TiO_2 genera defectos en la estructura que actúan como receptores de electrones retardando la recombinación de los mismos y mejorando su capacidad para la remoción de colorantes como el azul de metileno [22]. La actividad fotocatalítica del semiconductor depende en gran parte de las características estructurales que le confiere el método de síntesis. El método sol-gel es un procedimiento sencillo, de bajo costo y que emplea condiciones suaves de reacción para preparar catalizadores de TiO_2 , permitiendo un control preciso del tamaño de partícula, alta pureza y homogeneidad del material [23]. Si además, la síntesis por sol-gel es asistida por microondas (MW), se obtiene un calentamiento rápido, menor consumo de energía, velocidad de reacción alta y transferencia de calor homogénea [24].

Por otro lado, en la determinación de BPA y 4tBP tanto en agua residual, como durante el seguimiento en su degradación fotocatalítica, usualmente se emplean metodologías discontinuas de manera manual y debido al elevado número de muestras, se incrementa el consumo de tiempo y el error experimental, además de reducir la reproducibilidad en las mediciones; por lo tanto surge la necesidad de implementar métodos de análisis automatizados. Las técnicas de análisis en flujo han sido los métodos de análisis automático que mayor crecimiento han tenido en cuanto a su aplicación han mostrado, entre ellos se encuentra el análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA), que tiene como ventajas: una alta frecuencia de muestreo, bajo consumo de muestra y reactivos, el uso de un software que controla el sistema y la reproducibilidad en la inyección minimizando la intervención humana [25]. Hasta la fecha han sido poco los estudios que utilicen MSFIA para realizar la determinación y seguimiento de degradación de CE donde realizan la determinación o el seguimiento de en la degradación de este tipo de contaminantes donde se tienen resultados prometedores [26,27].

Por lo anterior, es necesario el uso de métodos de análisis automatizados, de bajo costo y con límites de detección adecuados en el orden de $\mu\text{g L}^{-1}$, para la determinación de estos CE en agua residual. Así mismo evaluar catalizadores de TiO_2 modificado con Al^{3+} debido a las ventajas que presenta este dopaje en fotocatalisis heterogénea al reducir la recombinación del par electrón-hueco del TiO_2 , buscando así hacer más eficiente su actividad fotocatalítica en la degradación de BPA y 4tBP. Por lo

tanto en este trabajo se propone la implementación de una metodología analítica automatizada para determinar BPA y 4tBP en agua residual, empleando la técnica SPE-HPLC-UV acoplada mediante un sistema de flujo MSFIA, y por otro lado, evaluar la actividad fotocatalítica del TiO_2 incorporado con aluminio sintetizado vía sol-gel asistido por MW en la degradación fotocatalítica de estos analitos.

1.2 Antecedentes

Diversos estudios emplean la extracción en fase sólida (SPE) para la preconcentración de contaminantes emergentes (CE) en agua de manera on-line con la técnica MSFIA como lo es el trabajo de:

Salazar, *et al.* [28] (2017) determinaron ésteres de ácido ftálico en agua potable almacenada en botellas de polietilentereftalato (PET). Para el análisis implementaron la técnica de cromatografía de líquidos con detección UV y una etapa de preconcentración SPE automatizada con un sistema MSFIA. Para la preconcentración se evaluaron 3 tipos de membranas de diferente naturaleza química, octadecilsilano (C-18), estireno divinilbenceno (SDB-XC) y estireno divinilbenceno con grupos sulfonilos (SDB-RPS). El acondicionamiento de cada membrana se realizó con 5 mL de acetonitrilo, se utilizaron 18 mL de muestra a preconcentrar y 1 mL de acetonitrilo para la elución. Se utilizó una columna de C-18 y como fase móvil $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ en modo gradiente y el sistema de detección fue UV ($\lambda = 230 \text{ nm}$). Para la preconcentración el tiempo de análisis por muestra fue de 48 min empleando la membrana C-18 la cual presentó una reusabilidad de hasta 10 ciclos y factores de enriquecimiento de 50.8 a 67.4 ($\mu\text{g L}^{-1}$). La repetibilidad (%RSD) del método fue de 0.9 a 4.0 %, porcentajes de recuperación (%R) de 80 a 115 %.

Otros autores han empleado técnicas de preconcentración o de análisis por separado y utilizando diversos materiales adsorbentes comerciales o sintéticos, como son los trabajos de:

Ciofi, *et al.* [29] (2014) realizaron la extracción en fase sólida SPE para alquilfenoles en diferentes etapas de una planta de tratamiento de agua residual (PTAR) de la industria textil mediante cartuchos de C-18, acondicionándolos con metanol y agua acidificada

con HCl a pH 2.5. Para la preconcentración se utilizaron 250 mL de muestras recolectadas después de la sedimentación primaria, oxidación biológica y fases de clarificación. Se empleó 1 L de las muestras recolectadas después de la ozonólisis y las etapas de pulido, y la elución se realizó con 2 mL de metanol (1 mL min^{-1}), el factor de enriquecimiento del cartucho fue de 125. Los mayores índices de recuperación (%R) de los analitos se obtuvieron en las muestras recolectadas en la salida de la PTAR (93 a 105 %), mientras que en la salida de la oxidación biológica se obtuvieron %R de 35 a 60 % posiblemente por la alta concentración de materia coloidal en la matriz, el %RSD fue de 1.8 a 4.7 %.

Yamazaki, *et al.* [30] (2015) realizaron la preconcentración de BPA, bisfenol F y bisfenol S en agua superficial de ríos utilizando la SPE con cartuchos Oasis HLB (6 mL, Waters, Milford, MA, USA) y una fase móvil de agua (Milli-Q) y metanol con un flujo de $300 \mu\text{L min}^{-1}$. Extrajeron volúmenes de 10, 20 y 50 mL de muestra, previo a la extracción el cartucho se acondicionó con 5 mL de metanol y 5 mL de agua. La elución de los compuestos se realizó en 5 mL de metanol, el factor de enriquecimiento fue de 5 a 10. Con el método se obtuvieron %R de 90 a 105 % con coeficientes de variación menores a 20 %.

Kumar, *et al.* [31] (2015) realizaron la preconcentración de 4tBP, 4-sec-butilfenol, 4-terc-amilfenol y 4-cumilfenol en agua residual de una PTAR utilizando un material de celulosa recubierto con poli-tetrahidrofurano como absorbente. Para la extracción el volumen de la muestra fue de 10 mL a la cual se le ajustó el pH a 6.5, la muestra se colocó en agitación junto con el absorbente durante 25 min, posteriormente el absorbente se transfirió en metanol con agitación durante 6 min para la extracción de los analitos, el factor de enriquecimiento fue de 14.8 a 15.6. Con el método se obtuvieron %RSD de 1.9 a 3.0 % y porcentajes de recuperación de 91.6 a 93.2 %.

1.2.1. Determinación de BPA y 4tBP

Para la determinación de BPA se han empleado técnicas como HPLC, con detectores espectroscópicos, como en el trabajo de:

Sobhi, *et al.* [16] (2017) utilizaron un sistema de HPLC con detector UV para determinar BPA en muestras de agua de río y agua residual. Las muestras fueron filtradas (membrana de nylon con poros de 0.22 μm) para remover los sólidos suspendidos, utilizaron una columna C-18 Knauer (250 \times 4.6 mm, 5 μm), como fase móvil utilizaron una mezcla de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (55:45, v v⁻¹) en elución isocrática a un caudal de 1 mL min⁻¹, y detección UV (225 nm). El rango lineal fue de 1 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, con el método obtuvieron un LOD de 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$, El BPA no se detectó en las muestras de agua de río mientras que en agua residual se determinó BPA a 1.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ con %RSD de 3.2 a 7.8 %.

Se han publicado estudios donde se reporta el acoplamiento de manera on-line de la etapa de preconcentración con la separación y detección de los contaminantes, como son los trabajos de:

Parmova, *et al.* [32] (2018) realizaron la determinación de BPA en muestras de agua de río mediante una metodología de análisis on-line. El equipo consistió en un sistema de HPLC acoplado en serie a un preconcentrador (SPD-M30ADAD) empacado con nanofibras de poliamida 6 (40 mg) con válvula de comunicación de seis puertos de alta presión (FCV-12AH). Para la separación cromatográfica se utilizó una columna Ascentis®Express C-18 (100 \times 4.6 mm, 5 μm), empleando un volumen de inyección de muestra de 50 μL para el análisis. Se empleó una solución de lavado constituida de 5 % de metanol en agua y un flujo de 1 mL min⁻¹. El sistema de detección utilizado fue un detector de FLD con una longitud de excitación de 225 nm y una longitud de emisión en 320 nm, el tiempo total de análisis fue de 4.30 min. La linealidad del método fue de 2 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, con LOD para BPA de 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ y %RSD de 0.9 a 3.2 %. Se determinaron 2.28 ng L⁻¹ de BPA en una de las muestras procedentes de los 5 ríos muestreados.

Por otro lado, se han publicado metodologías mucho más sensibles y robustas; como lo es el trabajo de Reddy, *et al.* [33] (2014) en el que realizaron la determinación de alquifenoles, parabenos y bisfenoles en agua de grifo, agua de río y agua residual antes y después del tratamiento biológico. La determinación se realizó por GC acoplado a MS empleando un analizador de triple cuadrupolo, rampa de temperatura de 70 a 275 °C, helio como gas acarreador y la derivatización de los analitos se realizó

para generar las especies volátiles. El rango lineal del método fue de 0.01 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, el %RSD fue de 2.5 a 4.5 % y un LOD de 0.002 a 0.023 $\mu\text{g L}^{-1}$. Mediante el método propuesto se determinó 4tBP en el influente del agua residual de dos diferentes PTAR A y B en concentraciones de 6.06 y 37.06 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. El BPA solo se detectó en la PTAR A en concentración de 11.97 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que no se determinó la presencia de los analitos de estudio en el agua saliente de la PTAR.

1.2.2 Degradación por fotocátalisis heterogénea de contaminantes emergentes

Se han utilizado distintos equipos para el seguimiento automatizado en la degradación de herbicidas, acoplados mediante MSFIA como el trabajo de:

Guevara, *et al.* [34] (2015) realizaron el monitoreo en línea para la degradación de isoniazida (INH) y pirazinamida (PYRA) mediante la implementación de un sistema de cromatografía acoplado con MSFIA. El sistema estaba compuesto por un módulo multijeringa y una válvula de selección de multiposición de ocho puertos (MVP), para la separación se empleó una columna cromatográfica de fase reversa C-18. Sistema de detección UV ($\lambda = 267 \text{ nm}$), el sistema se acopló a un reactor fotocatalítico con un filtro de nylon de 44 μm previo al MVP. La degradación se realizó con 10 mg L^{-1} de INH y 5 mg L^{-1} de PYRA a pH 7, con 1 g L^{-1} de catalizador (TiO_2), bajo agitación magnética e irradiando luz UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$). La MVP permitió la filtración y carga automática de alícuotas de 200 μL , para dar seguimiento a la degradación fotocatalítica. Con la metodología propuesta se determinó el porcentaje de degradación de la mezcla de INH y PYRA siendo del 97 y 92 %, respectivamente en 300 min empleando el catalizador de TiO_2 .

En cuanto al uso del catalizador de TiO_2 dopado con Al^{3+} que en este trabajo se plantea emplear se encuentran trabajos como el de:

Kotzamanidi, *et al.* [21] (2018) investigaron la degradación fotocatalítica de propilparabeno empleando un catalizador de TiO_2 dopado con Al^{3+} bajo radiación solar simulada (intensidad incidente de 26.02 W m^{-2}) y en matrices de agua residual, agua ultrapura, de río y de agua de grifo. Para la síntesis de los catalizadores utilizaron la

síntesis por co-precipitación con porcentajes de aluminio (nitrato de aluminio) incorporado de 0.04 a 2 wt%. Todas las muestras presentaron la fase anatasa del TiO_2 con tamaños de cristalito de 22 a 37 nm; el cual se incrementa con el porcentaje de aluminio incorporado en el catalizador, no se observaron fases cristalinas del Al_2O_3 . La E_g de los materiales se mantuvo cercano a 3 eV con un ligero desplazamiento batocrómico conforme se incrementa el porcentaje de Al incorporado. El catalizador con 0.04 wt% de dopante fue el más efectivo en la degradación de propil-parabeno alcanzándose 80 % de degradación en 1 h de irradiación en agua ultrapura.

Murashkina, *et al.* [35] (2015) evaluaron el efecto de la cantidad de aluminio incorporada (0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1.1 wt% de Al^{3+}) en TiO_2 en la degradación fotocatalítica de fenol. La síntesis del material se realizó mediante el método sol-gel empleando como precursores isopropóxido de titanio e isopropóxido de aluminio. El incremento en la concentración de aluminio incorporado favorece la formación de la fase anatasa y disminuye la formación de rutilo en el TiO_2 . Con el incremento de la concentración de Al^{3+} incorporado se incrementó el área superficial de 1.7 a 27.2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ y disminuyó el tamaño de cristalito (24 a 17 nm). Mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se confirmó la presencia de las señales $\text{Al}2p$ y $\text{Al}2s$ correspondientes al aluminio en su estado Al^{3+} y no se observó un cambio en la E_g del catalizador obteniendo un promedio de 2.93 eV. Las pruebas de actividad fotocatalítica de los materiales se realizaron con 1 g L^{-1} de catalizador, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de fenol a pH 3 y como fuente de radiación una lámpara de xenón ($\lambda = <300 \text{ nm}$). Conforme se aumentó la concentración de aluminio en el material se incrementó la velocidad de degradación teniendo un máximo con 0.5 wt % de Al^{3+} el cual alcanzó 0.035 $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ de degradación de fenol.

En cuanto a la degradación de BPA se encuentran diversos estudios donde ha evaluado su degradación empleando catalizadores de TiO_2 dopado, como se muestra en el trabajo de:

López, *et al.* [36] (2015) modificaron TiO_2 con 1, 3 y 5 wt% de nitrógeno mediante el método de síntesis coloidal para hacerlo fotoactivo bajo radiación visible y evaluaron su actividad fotocatalítica en la degradación de BPA (30 mg L^{-1}). Como prueba control evaluaron la actividad del TiO_2 sin dopar. Se encontró un porcentaje de degradación de

BPA de 90 % con el 5%N-TiO₂, mientras que para el TiO₂ sin dopar fue del 60 % en 3 h de reacción.

Con relación a la degradación fotocatalítica de 4tBP hasta la fecha han sido escasos los estudios publicados. Entre ellos se encuentra el trabajo de:

Xiao, *et al.* [37] (2014) realizaron la síntesis del catalizador Bi₄O₅I₂ y evaluaron su actividad fotocatalítica en la degradación 4tBP (20 mg L⁻¹). Utilizaron un reactor fotoquímico con una lámpara de Xe 1000 W y un filtro para una λ de 420 nm. En 90 min obtuvieron 48 % de degradación del 4tBP, llegando a degradar hasta el 99.8 %, después de 120 min con 95 % de mineralización, el catalizador se empleó en cuatro ciclos sin pérdidas en su actividad fotocatalítica.

1.2.3 Análisis crítico de la Literatura

Se ha descrito la determinación de BPA y 4tBP en diversos tipos de agua empleando para su análisis la pre-concentración con diferentes absorbentes comerciales, algunos en la forma de cartuchos como los Oasis HLB y C-18, o adsorbentes sintetizados afines al analito de interés. Sin embargo, aplicando metodologías de preconcentración de manera manual, en pasos y transfiriendo el absorbente durante el análisis lo cual puede producir pérdidas del analito y mayor generación de residuos al ambiente. Estas desventajas se han solucionado empleando técnicas en línea mediante MSFIA como Salazar, *et al.* (2017) automatizaron la etapa de extracción en fase sólida utilizando membrana C-18 en la determinación de ésteres de ácido ftálico en agua. Posteriormente Parmova, *et al.* (2017) implementaron la automatización para el sistema de preconcentración junto con el sistema de detección UV para BPA, empleando poliamida 6 como adsorbente (40 mg), y obteniendo tiempos de análisis por muestra de hasta 4.30 min. Para la determinación de BPA y 4tBP se han empleado sistemas como CG acoplada con MS alcanzando LOD de 0.1 ng L⁻¹. Sin embargo, debido a su alto costo, puede ser remplazado por sistemas más convencionales como el SPE-HPLC-UV empleado por Sobhi, *et al.* (2017), el cual presenta una sensibilidad y LOD adecuados para la determinación de BPA en PTAR. Actualmente no se reportan

estudios donde además de la determinación realicen el seguimiento en la degradación de ambos analitos (BPA y 4tBP) empleando el mismo sistema SPE-HPLC-UV de manera conjunta, en muestras de una PTAR, lo cual puede ser posible acoplando a una técnica en línea como la MSFIA, como lo describe Guevara, *et al.* (2015).

Por otro lado en la búsqueda de alternativas de tratamiento para la remoción de éstos contaminantes emergentes y recalcitrantes, se ha reportado la degradación de BPA y 4tBP por fotocátalisis heterogénea empleando distintos catalizadores sintetizados como lo son el oxiyoduro de bismuto y el dióxido de titanio dopado con nitrógeno. Los catalizadores de TiO_2 dopados con aluminio como los reporta Kotzamanidi, *et al.* (2018) presenta una mejora en la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la degradación de propil-parabeno al incorporarse en su forma iónica Al^{3+} al retardar la recombinación de los electrones y aumentar su área superficial, por lo que es imprescindible su evaluación en la degradación de moléculas complejas como el BPA y 4tBP.

1.3 Aportación científica

Metodología analítica rápida, sencilla, automatizada y de bajo costo para la determinación de BPA y 4tBP en agua residual de una PTAR y su degradación por fotocátalisis heterogénea empleando Al-TiO_2 ,

1.4 Hipótesis

El BPA y 4tBP son detectados en agua residual de una PTAR mediante el sistema SPE-MSFIA-HPLC-UV y el catalizador Al-TiO_2 permite su degradación completa por fotocátalisis heterogénea.

1.5 Objetivo general

Determinar BPA y 4tBP en muestras agua residual de una PTAR mediante SPE-MSFIA-HPLC-UV y degradarlos completamente por fotocátalisis heterogénea empleando el catalizador de Al-TiO₂.

1.6 Objetivos específicos

- Evaluar las condiciones de preconcentración y de separación de BPA y 4tBP mediante el sistema en línea SPE-MSFIA-HPLC-UV.
- Determinar los parámetros analíticos como LOD, LOQ, rango lineal, precisión, y exactitud en la determinación de BPA y 4tBP por SPE-MSFIA-HPLC-UV.
- Realizar el muestreo de agua influente y efluente de una PTAR y comprobar la presencia de BPA y 4tBP.
- Sintetizar los materiales Al-TiO₂ mediante el método sol-gel asistido por microondas y caracterizarlos mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis textural por fisisorción de nitrógeno (BET), microscopia electrónica de transmisión (TEM), punto de carga cero (pcz) y espectroscopia Raman.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la degradación de BPA y 4tBP y degradarlos en las muestras de PTAR empleando el catalizador Al-TiO₂.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Contaminantes emergentes: bisfenol A (BPA) y 4-terc-butilfenol (4tBP)

Los contaminantes emergentes son especies químicas que en los últimos años, no habían sido detectadas en agua o se desconocía su toxicidad. Por lo anterior muchas de estas sustancias emergentes no se encuentran normadas o su uso es restringido.

La presencia de contaminantes emergentes detectados en diversos cuerpos de agua es motivo de preocupación para la sociedad ya que pueden asociarse a diversos riesgos para la salud y seguridad en el ambiente. Dentro de estos contaminantes emergentes destacan los aditivos industriales como el bisfenol A (BPA) y 4-terc-butilfenol (4tBP) que aun en bajas concentraciones son capaces de alterar las funciones endocrinas [2, 4].

2.1.1 Bisfenol A

El bisfenol A (BPA) es un compuesto químico ampliamente utilizado en la industria como elemento y/o componente destinado a la fabricación de plásticos y resinas epóxicas. A su vez, estos materiales poliméricos se utilizan en la producción de recipientes con distintas aplicaciones; por ejemplo, en envases de alimentos y bebidas, vajillas, papel térmico y dispositivos utilizados en el campo de la medicina, entre otros.

Los materiales que permanecen en contacto con estos compuestos son punto clave relacionados con la fuente de contaminación, por ello deben estar evaluados y regulados [11]. Sus propiedades fisicoquímicas se enlistan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del BPA [7].

Propiedad	
Peso molecular (g mol^{-1})	228.29
Fórmula molecular	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$
Solubilidad en agua (mg L^{-1})	300
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	155-157
Punto de ebullición a 101.3 kPa ($^{\circ}\text{C}$)	360
Presión de vapor a 25°C (kPa)	5.3×10^{-9}
Densidad relativa a 25°C (kg m^{-3})	1.1
pKa	9.6

El BPA se obtiene por la condensación de dos moléculas de fenol con una molécula de acetona en presencia de ácido clorhídrico, y fue sintetizado por primera vez en 1891 por el químico ruso Aleksander Dianin.

2.1.2 4-terc-butilfenol

El 4-terc-butilfenol (4tBP) es ampliamente usado como monómero en síntesis química para la producción de policarbonatos, resinas fenólicas y resinas epóxicas. En policarbonatos es empleado como agente terminador de cadena, aproximadamente entre 1 y 3 wt% reacciona en las cadenas del polímero.

Por lo anterior el 4tBP se puede encontrar en diversos productos de uso doméstico, así como en plásticos donde se almacenan alimentos y bebidas, también puede migrar a diversos cuerpos de agua ocasionando distintas alteraciones en los sistemas ambientales. Algunas de sus propiedades se presentan en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del 4tBP [4].

Propiedad	
Peso molecular (g mol^{-1})	150.22
Fórmula molecular	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$
Solubilidad en agua (mg L^{-1})	610
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	100
Punto de ebullición a 101.3 kPa ($^{\circ}\text{C}$)	237
Presión de vapor a 25°C (kPa)	5×10^{-4}
Densidad relativa a 25°C (kg m^{-3})	0.92
pKa	10.16

2.2 Planta de tratamiento de agua residual (PTAR)

El objetivo de las plantas de tratamiento de agua residual es depurar el agua residual proveniente de diversas fuentes, de esto se da el tipo de PTAR para tratar el agua, el tratamiento del agua residual consta de un conjunto de operaciones físicas, bioquímicas y químicas con el objetivo de eliminar la mayor cantidad posible de contaminantes antes de su disposición final, ya que dependiendo de este (vertido en cuerpos de agua, uso industrial, riego, etc.) es la exigencia del tratamiento, de modo que los niveles de contaminación que queden en los efluentes tratados cumplan con los límites legales establecidos y así poder ser asimilados de forma natural por los causes receptores.

En una PTAR existen etapas de tratamiento y se engloban en cuatro:

1. Pretratamiento, el cual consiste en procesos físicos, como la eliminación de materia de gran tamaño mediante mallas de acero, posteriormente tamizados o desarenados.

2. Tratamiento primario, eliminación de materia sedimentable y flotante mediante procesos de decantación y fisicoquímicos como la floculación-coagulación.
3. Tratamiento secundario, su objetivo es la eliminación de materia orgánica disuelta o coloidal para ello se emplean procesos biológicos como la degradación bacteriana ya sea aerobia o anaerobia.
4. Tratamiento terciario, que tiene por objetivo la eliminación de sólidos en suspensión, la materia orgánica residual, nutrientes y patógenos. Algunos procesos básicos son la floculación, la filtración y la desinfección.

La mayoría de las PTAR realizan la desinfección empleando la cloración, sin embargo, en muchos casos no es suficiente para eliminar todos los contaminantes, como los contaminantes emergentes, que son difícil de degradar en los procesos biológicos.

2.3 Implementación de métodos automatizados acoplados a extracción en fase sólida (SPE).

Esencialmente la SPE es considerada como una técnica de separación cromatográfica, en la cual se tiene como objetivo realizar la separación de ciertos componentes de una muestra mediante su distribución en dos fases: una estacionaria y otra móvil [38].

En SPE se emplean mayoritariamente cartuchos con una fase estacionaria sólida soportada sobre algún material, generalmente plástico, este en forma de una pequeña columna que contienen un relleno con cantidades variables (100 – 500 mg) de materiales similares a los utilizados como fase estacionaria en cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Sin embargo, la principal diferencia radica en el tamaño de partícula la cual es mayor, por lo tanto el área superficial es menor, además de ser menos selectivas y baratas, es por esto que se utilizan como una etapa de pre tratamiento de análisis.

Algunas de las principales fases estacionarias se muestran en la **Tabla 3**, las sustancias neutras o no polares, se retienen a partir de solventes en columnas no polares de tipo C-18 o C-8. Las columnas no polares son acondicionadas con mezclas

de agua:solvente orgánico y los analitos retenidos se extraen con algún solvente orgánico principalmente metanol o acetonitrilo.

Tabla 3. Propiedades de las principales fases estacionarias empleadas para SPE.

	Modo de separación	Fase	Propiedades
Sílica normal sin modificación	Fase normal	Sílica	Polar
Sílica modificada	Fase normal	Aminopropilo Cianopropilo Diol	Polaridad intermedia
Sílica modificada	Fase reversa	Octadecilo (C-18) Octilo Etilo	Hidrofóbica
Intercambio iónico	Intercambio aniónico	Aminas cuaternarias	Retención de compuestos con carga negativa
Intercambio iónico	Intercambio catiónico	Propilbenceno Sulfonato Propilsulfonato	Retención de compuestos con carga positiva

La retención de sustancias iónicas está regulada por el pH del medio y por la fuerza iónica, los compuestos con carácter ácido pueden retenerse en columnas intercambiadoras de aniones, mientras que los básicos en columnas intercambiadoras de cationes.

En las últimas décadas se han desarrollado nuevas metodologías de análisis en flujo los cuales han permitido el acoplamiento de diversas metodologías analíticas para realizar la automatización del sistema, es el caso de la SPE, en donde permite la

preconcentración on-line de las soluciones, para esto es necesario contar con los componentes básicos de los sistemas de análisis en flujo como lo son un módulo de impulsión del líquido (bombas peristálticas, bombas de pistón bidireccional o microbombas) y un conjunto de tubos de plástico. Estos métodos se basan en la introducción de muestras en una tubería de pequeño diámetro y luego se conducen al preconcentrador las veces que sea necesario para finalmente eluir hacia el detector, para realizar la medición que permita determinar la concentración de la especie de interés. Para esto, los preconcentradores se han adaptado en la forma de columnas en serie [32]. El orden de adición de la muestra, la cantidad y el flujo son controlados automáticamente permitiendo una repetitividad de la señal analítica y una frecuencia de muestreo elevada, algunos métodos para la automatización de diversos sistemas se presentan a continuación.

2.3.1 Análisis de flujo segmentado (SFA)

El análisis en flujo segmentado (SFA, Segmented Flow Analysis) fue la primera técnica implementada en laboratorios con requerimientos de un gran volumen de análisis, como laboratorios de análisis clínicos y oceanográficos.

En el SFA las muestras son aspiradas secuencialmente y separadas por burbujas de aire, u otro gas, con el objetivo de segmentar el flujo e impedir la dispersión del bolo de muestra. En la **Figura 2** se muestra el sistema comercializado por la marca Technicon con el nombre de Autoanalysers.

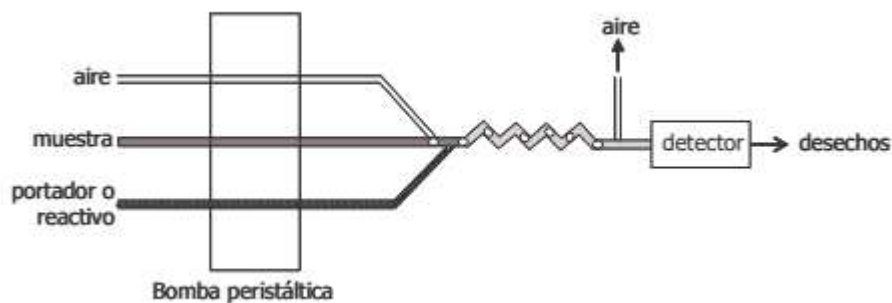


Figura 2. Esquema de un sistema de análisis en flujo segmentado (SFA) [39].

Algunas de las desventajas de este equipo son un elevado gasto de reactivos, un ciclo de lavado esencial, una baja frecuencia de análisis, así como la imposibilidad de realizar valoraciones y métodos cinéticos.

2.3.2 Análisis por inyección secuencial (SIA)

La técnica de análisis por inyección secuencial (SIA, Sequential Injection Analysis), introducida por Ruzicka y Marshall en 1990 [40], está compuesta por una bomba de pistón bidireccional, una válvula de selección multicanal, la cual posee un puerto central conectado a la bomba impulsora de líquidos y los puertos laterales donde se pueden conectar diversos reactivos, soluciones de lavado o acondicionado que se conducen mediante un portador, hacia un bucle de carga donde permanecen en contacto hasta que se envían al detector, en la **Figura 3** se muestra un diagrama representativo del sistema empleado. El envío del contenido del bucle de carga al detector se realiza en sentido inverso de flujo, los tubos que emplea son de PTFE (politetrafluoroetileno, de 0.8 mm de diámetro interno), el cual es resistente al uso de disolventes y reactivos agresivos.

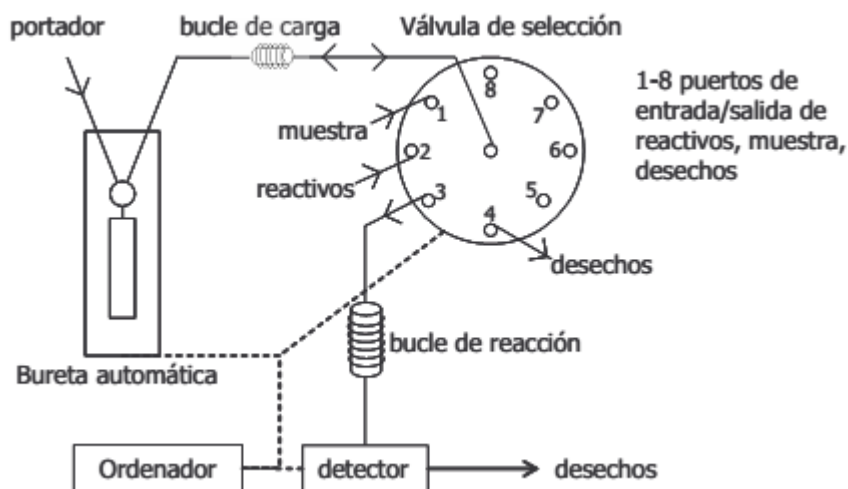


Figura 3. Esquema representativo de un sistema de análisis por inyección secuencial (SIA) [39].

Algunas de sus ventajas son que las bombas peristálticas pueden ser remplazadas por bombas de pistón movidas por un motor paso a paso, provistas por jeringas de vidrio, es por esto que el sistema solo funciona cuando se requieren mediciones, por lo tanto se tiene un mayor ahorro en el volumen de reactivos y muestra y por ende menor generación de desechos.

2.3.3 Análisis por inyección en flujo multiconmutado (MCFIA)

El análisis por inyección en flujo multiconmutado (MCFIA, Multi-Commutated Flow Injection Analysis), es un nuevo enfoque del análisis de flujo propuesto por Reis *et al.* en 1994 [41]. El MCFIA se basa en el uso de válvulas solenoides de tres vías de conmutación rápida, estas válvulas solenoides tienen la ventaja de permitir el retorno de muestra y reactivos a sus reservorios cuando no son necesarios, por lo que consigue un bajo consumo de los mismos, el esquema del sistema se presenta en la **Figura 4.**

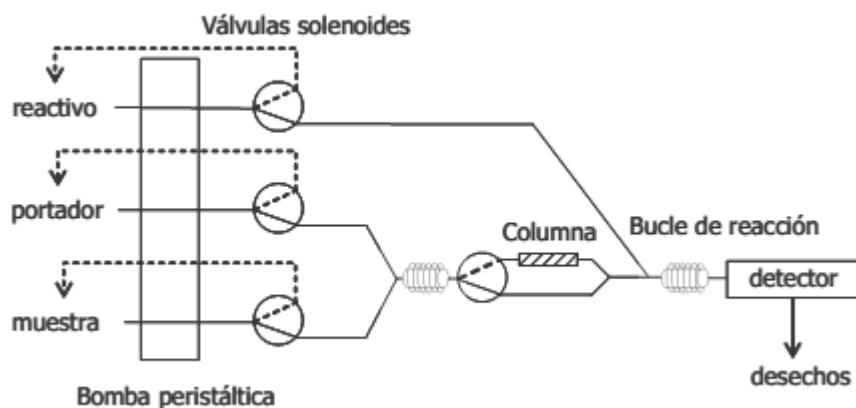


Figura 4. Esquema representativo de un sistema en flujo multiconmutado (MCFIA) [39].

El uso de estas válvulas de conmutación se ha extendido considerablemente en los últimos años, incluso combinándose con otras técnicas de análisis en flujo una de estas se describe a continuación el análisis por inyección en flujo multijeringa.

2.3.4 Análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA)

Esta nueva técnica de análisis automático, denominada análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA, Multi-Syringe Flow Injection Analysis), ha sido propuesta en 1999 por Cerda, *et al.* [42].

Esta técnica reúne diversas ventajas de las otras técnicas de análisis en flujo que han sido desarrolladas a lo largo del tiempo, tales como una alta frecuencia de análisis, versatilidad y simplicidad, ya que el MSFIA se beneficia de la versatilidad y robustez de los sistemas de inyección secuencial utilizando bombas de pistón provistas de jeringas como impulsores de líquidos. De este modo, se evitan los procedimientos continuos de re-calibración requeridos en los sistemas basados en bombas peristálticas, como consecuencia del envejecimiento de los tubos flexibles de Tygon, manteniendo la eficiencia de la mezcla radial de las zonas de muestra y reactivos de los métodos de

inyección en flujo. Debido a que los líquidos entran en contacto solamente con tubos de vidrio o de PTFE, el MSFIA permite el uso de reactivos agresivos y disolventes orgánicos para diversas labores sobre todo en procedimientos de análisis de muestras agresivas como en SPE.

Un sistema MSFIA está compuesto por un módulo con cuatro jeringas que se mueven conjuntamente por un pistón, cada jeringa tiene acoplada en su cabeza una válvula solenoide de tres vías como se puede apreciar en la **Figura 5**, lo que permite una gran variedad de modalidades de inyección como protocolos de conmutación; además, gracias a estas válvulas, los reactivos son devueltos a sus depósitos cuando no son necesarios, por lo tanto se reduce la generación de residuos respecto a los procedimientos usuales de técnicas de inyección en flujo.

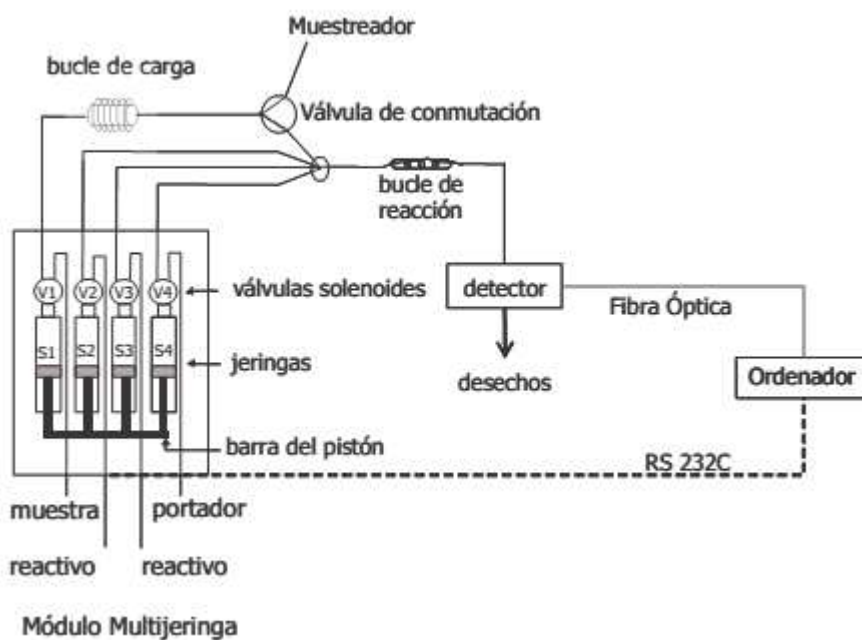


Figura 5. Esquema representativo de un sistema por inyección en flujo multijeringa [39].

Los sistemas MSFIA se controlan por computadora, tanto el o los módulos multijeringa que lo compongan como las válvulas solenoides adicionales o el muestreador automático. Las válvulas solenoides pueden conmutar sin la necesidad de parar el

movimiento del pistón del módulo multijeringa debido a que su conmutación es tan rápida que no se produce ninguna sobre presión al cambiar la posición de las mismas.

Ya mencionadas todas las ventajas, este sistema presenta la posibilidad de adaptarse con diferentes accesorios como válvulas de selección multicanal, módulos de agitación o filtración para ser empleado en una gran gama de aplicaciones.

2.4 Procesos avanzados de oxidación: fotocátalisis heterogénea

Como se mencionó en la sección previa, el agua residual cargada con diversos contaminantes que pueden causar problemas de salud pública y al medio ambiente, son procesadas por plantas de tratamiento biológico, por procesos de adsorción o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, filtración, etc.), estos tratamientos son suficientes para realizar una depuración al agua residual y eliminar la mayor carga de contaminantes. Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o para el uso que se le requiera dar al agua. En estos casos es cada vez más frecuente recurrir al uso de tecnologías conocidas como Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).

La mayoría de los PAO pueden aplicarse solos o combinados entre ellos a procesos de remediación de aguas, permitiendo incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus; así mismo, los PAO pueden ser aplicados en la degradación de contaminantes presentes en aire y suelos.

Se puede definir a los PAO como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias con alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos o por otras formas de energía, el cual posee alta efectividad para la oxidación de toda materia orgánica. En la **Tabla 4** se muestran algunos de los PAO clasificados en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 4. Tipos de procesos avanzados de oxidación.

<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
Ozonización en medio alcalino (O_3/HO^-)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionadas
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	

2.4.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocátalisis heterogénea (FH) se basa en la activación de un catalizador mediante radiación igual o superior a su energía de banda prohibida (E_g), para desplazar electrones de su banda de valencia hacia su banda de conducción y mediante reacciones de óxido/reducción generar especies altamente reactivas, principalmente radicales hidroxilo ($\bullet OH$) que se encargan de oxidar las especies orgánicas presentes en el medio.

La FH ha sido estudiada ampliamente por sus diversas ventajas, como su bajo costo y baja generación de residuos, además, tiene la posibilidad de emplear energía solar haciendo el proceso sustentable. La FH es cada vez más empleada en la eliminación de contaminantes en agua y aire. El primer estudio con el concepto de “fotocatálisis heterogénea” fue reportado en 1964 por Doerfler y Hauffe cuando ellos realizaron la oxidación de monóxido de carbono usando óxido de zinc como catalizador bajo irradiación [43].

Desde entonces han surgido diversos trabajos sobre los procesos fotocatalíticos, especialmente con TiO_2 como catalizador para la degradación de contaminantes orgánicos en agua. Hoy en día, tanto el mecanismo de activación, como los fenómenos en la superficie y las especies generadas para la oxidación de los compuestos orgánicos han sido elucidados por varios autores empleando diversas técnicas instrumentales [44,45]. Los factores que afectan directamente el proceso fotocatalítico tales como el pH de la disolución, la cantidad de catalizador, la concentración del sustrato, la temperatura, el flujo fotónico, la agitación y el diseño del reactor han sido descritas por autores como Herrmann 2005 [46], Friedmann *et al.* 2010 [47], y Ahmed *et al.* 2011 [48].

2.4.2 Preparación de catalizadores TiO_2 incorporado con metales vía sol-gel

Se ha demostrado que las características fisicoquímicas y la actividad fotocatalítica de semiconductores están determinadas por el método de preparación usada en su producción [49].

Una de las metodologías más empleadas es el método sol-gel, el cual se ha convertido en el método de síntesis más empleado para semiconductores fotocatalíticos, es un método adecuado para la síntesis de óxidos metálicos y la incorporación de agentes dopantes. En este método de síntesis se deben regular diversos parámetros como los son: la naturaleza del precursor, el pH, la temperatura y tiempo de reacción, la concentración de reactantes, la naturaleza del catalizador y la concentración, la adición de aditivos orgánicos y la cantidad de agua añadida.

Algunas de las principales ventajas que este proceso presenta es la mezcla homogénea a nivel molecular de los iones metálicos para producir la formación de partículas policristalinas con propiedades especiales, otra gran ventaja es que es posible la incorporación de diferentes tipos de dopantes durante las etapas de preparación.

El proceso sol-gel consta de varias etapas, la primera es la formación del sol homogéneo a través de reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores que

conducen a la formación de partículas o polímeros, uniformemente distribuidos en el seno del solvente generalmente un alcohol y agua, el precursor puede ser metal-orgánico o precursores en forma de sales inorgánicas (cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos, etc.). Las interacciones partícula-partícula y partícula-solvente entre estas unidades conducen a un aumento de viscosidad de la solución hasta que se da la formación de un gel [50]. La evolución del gel conduce a una red continua tridimensional de partículas y esto depende de las condiciones de temperatura, solvente y pH, o de la remoción del solvente para producir xerogeles.

2.5 Técnicas de caracterización de fotocatalizadores

La caracterización de los fotocatalizadores es de gran importancia ya que cada una de las técnicas empleadas para caracterizarlos genera información sobre las propiedades texturales, ópticas y químicas que se obtienen del material después de su síntesis y definen la actividad fotocatalítica del material.

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica valora la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino. En este método, los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando patrones de difracción, a partir de los cuales se puede determinar la composición de las fases cristalinas. Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos en la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde es de nuevo dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regulares espaciados del cristal es la difracción de los rayos X y para que esta se produzca, debe cumplir dos requisitos, el primero que el espacio entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y dos que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy

regular [51]. Por lo anterior cada material cristalino tiene su propio patrón de difracción característico y esto aunado a una base de datos se puede identificar la fase cristalina de manera cualitativa de un material desconocido.

2.5.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado sobre la superficie de la muestra rastreándola. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, una porción de electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra algunas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Es el tratamiento de estos electrones lo que conduce a la obtención de la imagen.

La señal de electrones secundarios se forma de una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer un buen contraste, lo que aporta información “en relieve”. En la señal de electrones retrodispersados, la emisión de los mismos se debe a choques de tipo elástico y por tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes, lo que significa que la señal está en función del número atómico de los elementos presentes en la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas.

Finalmente, la energía de dispersión de rayos X (EDX) se fundamenta en los electrones dispersados inelásticamente por el átomo, los cuales presentan una energía característica del elemento del cual provienen y de la transición en el átomo de donde se producen, el detector se encarga de identificarlos y emitir un pulso de carga proporcional a la energía del rayo X, el pulso se convierte en voltaje, se amplifica mediante un transistor y finalmente se identifica electrónicamente, este bombardeo

electrónico al que una muestra se ve sometida permite identificar los elementos presentes y determinar su concentración de forma semicuantitativa [52].

2.5.3 Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)

La microscopia electrónica de transmisión es ideal para la medición del tamaño, distribución, forma, cristalinidad y estructura de las partículas metálicas [52]. Similar a SEM, un haz de electrones de alta energía incide sobre la superficie de un material. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos.

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener de este modo una imagen topográfica de ella. Los electrones Auger y los rayos x característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer un análisis químico, los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia, los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta. Si en lugar de enfocar el plano imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de esta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos, que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción, el patrón de difracción presenta un punto muy intenso (el haz transmitido) rodeado de varios puntos (los haces difractados), presentando un arreglo geométrico, que es característico de la muestra.

2.5.4 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La técnica UV-Vis DRS, permite el estudio de la absorción de la radiación UV-Vis (200 – 800 nm) en sólidos finamente pulverizados, lo que es importante ya que es en esta región donde se presenta la transición electrónica fundamental desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor. Se produce reflectancia difusa, cuando la radiación penetra en la capa superficial de las partículas, excita a los electrones de valencia y la energía se dispersa en todas las direcciones. De esta manera se produce un espectro de reflectancia que depende de la composición de la muestra [51]. Finalmente al espectro obtenido se puede aplicar la función de Kubelka-Munk para obtener la E_g de los materiales. El procedimiento se detalla en la **sección 4.5 b).**

2.5.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una de las principales técnicas espectroscópicas cuantitativas de análisis de superficie de materiales que permite obtener medidas de composición elemental, fórmula empírica, estados químicos y estados electrónicos, de los elementos que se encuentran en la superficie del material. El espectro de XPS es obtenido por la radiación del material a analizar con un haz de rayos X de aluminio o magnesio. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace E_1 , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón dando como resultado la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética E_c , (1) donde:

$$E_c = h\nu - E_1 - e\phi \quad (1)$$

$e\phi$ es la función de trabajo del equipo, que es pequeña y casi constante.

La energía del fotón de rayos X, debe ser mayor que E_1 , el electrón emitido puede provenir de un nivel interno. En la naturaleza no existen dos elementos que tengan la misma energía de enlace electrónica, por lo tanto la medida de la energía cinética con la que es eyectado el electrón permite realizar un análisis elemental de la superficie a analizar. Cualquier cambio en la E_1 , se manifestará en la E_c . 1, lo que implica que cambios en el ambiente químico de un átomo, pueden detectarse de acuerdo a los cambios en energías fotoelectrónicas, proporcionando información de su ambiente químico, dadas las trasferencias electrónicas que se requieren para generar el proceso fotoelectrónico, por medio de la técnica XPS, se pueden analizar todos los elementos y sus estados de oxidación presentes en la tabla periódica con excepción de H y He [53].

2.5.6 Espectroscopia Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de física en 1930.

Cuando un haz de radiación de baja energía como la infrarroja interacciona ($200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) con los átomos de una molécula, se puede distinguir diferentes casos: si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta del incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía

inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes ver **Figura 6**.

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes ver **Figura 6**.

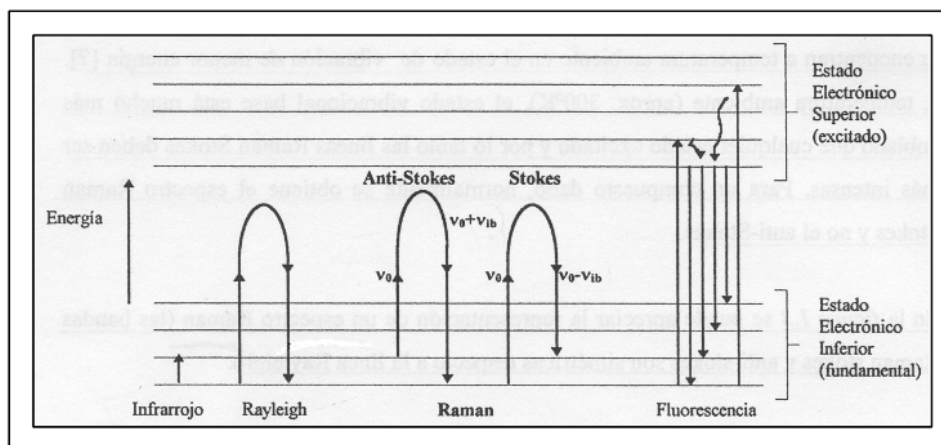


Figura 6. Diagrama energético de distintos estados vibracionales, en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia [54].

Los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión, este fenómeno es conocido como desplazamiento Raman, y está relacionado con cambios vibracionales cuánticos debido a la perturbación de los átomos son características de cada molécula, por lo que la espectroscopia Raman, tiene gran utilidad en el análisis de los materiales [55].

Capítulo 3. Materiales y métodos

3.1 Reactivos

3.1.1 Reactivos empleados para la determinación de BPA y 4tBP en agua residual

- Acetonitrilo grado HPLC (Sigma Aldrich).
- Buffer de fosfatos 0.01 M (Sigma Aldrich).
- Estándar de referencia para bisfenol A 99% (Sigma Aldrich).
- Estándar de referencia para 4-terc-butilfenol 98% (Sigma Aldrich).
- Membrana de estireno divinilbenceno SDB-XC para SPE (Empore 3M).
- Membrana de octadecilsilano C-18 para SPE (Empore 3M).
- Membrana de estireno divinilbenceno sulfonada SDB-RPS (Empore 3M).

3.1.2 Reactivos empleados para la síntesis del catalizador Al-TiO₂ y degradación de BPA y 4tBP

- Isopropanol grado HPLC (Tedia).
- Isopropóxido de titanio (Sigma Aldrich).
- Isopropóxido de aluminio 98% (Sigma Aldrich).
- Agua bidestilada (Aqua)
- Ácido acético glacial 100% (Sigma Aldrich).
- Papel filtro N° 41 (Wattman).
- Hidróxido de amonio 5% (Sigma Aldrich).
- Ácido nítrico 1% (Sigma Aldrich).

3.2 Implementación del procedimiento HPLC-UV

Para detectar las longitudes de onda de máxima absorción de los analitos, se obtuvieron los espectros de absorción para BPA y 4tBP en modo full-scan de 200 a 800 nm empleando un espectrofotómetro *Varian Cary® 50 UV-Vis* ver **Figura 7**. Se preparó una disolución stock de 100 mg L⁻¹ pesando 0.01 g de cada analito (BPA y 4tBP) en 100 mL de agua ultrapura y se diluyeron a una concentración de 10 mg L⁻¹ para realizar el análisis.

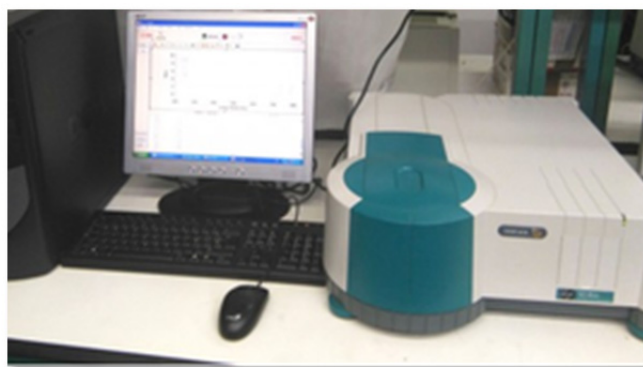


Figura 7. Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50.

El sistema cromatográfico empleado se muestra en la **Figura 8**, el cual consistió en una bomba SY-8100 HPLC con sistema de detección CCD (charge coupled device) Ocean Optics Inc., se utilizó una columna de fase reversa C-18 (250 x 4 mm, 5 μ m, Perkin Elmer), con un caudal de 1 mL min⁻¹ y volumen de inyección de 200 μ L [33], el tipo de elución isocrática fue evaluado con diferentes relaciones CH₃CN:H₂O (50:50, 60:40 y 70:30 v v⁻¹), así como el pH de la misma 6 y 7. Para ajustar el pH se empleó buffer de fosfatos 0.01 M.

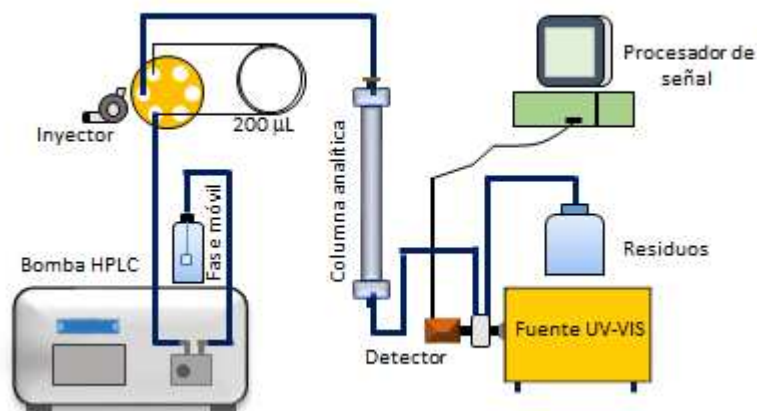


Figura 8. Esquema del sistema de HPLC con detección UV empleado.

Una vez establecidos las condiciones de separación y detección se prosiguió a determinar los parámetros analíticos del método. Para esto se realizó una curva de calibración para cada analito en mezcla, partiendo de una disolución stock de 10 mg L^{-1} de cada analito. Se prepararon disoluciones estándar de 0.5, 1, 2, 4, 6 y 8 mg L^{-1} .

Para obtener el LOD y LOQ se realizaron 6 mediciones del estándar con la concentración más baja (0.5 mg L^{-1}) y empleando las ecuaciones 1 y 2 donde s es la desviación estándar de las mediciones y “ b ” es la pendiente obtenida en la curva de calibración para cada analito.

$$LOD = \frac{3.3*s}{b} \quad (1)$$

$$LOQ = \frac{10*s}{b} \quad (2)$$

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (3)$$

Para evaluar la precisión del método se obtuvo el porcentaje de desviación estándar relativo (%RSD) con 6 lecturas en dos niveles de concentración en 0.5 y 6 mg L⁻¹ medidos el mismo día (repetibilidad). Para evaluar la reproducibilidad se realizaron las mediciones en tres diferentes días, un %RSD igual o por debajo del 5% indica un valor aceptable. Para obtener el %RSD se aplicó la ecuación 3 donde “ \bar{x} ” es el promedio de las lecturas y “s” su desviación estándar.

3.3 Implementación de la etapa de preconcentración (SPE) por MSFIA

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el sistema de preconcentración empleado, el cual consiste en un módulo multijeringa (crison) con salida hacia un bucle de carga (BC) de 2 mL, dicho módulo es el encargado de realizar la toma y descarga de muestra, disolución de lavado y eluyente.

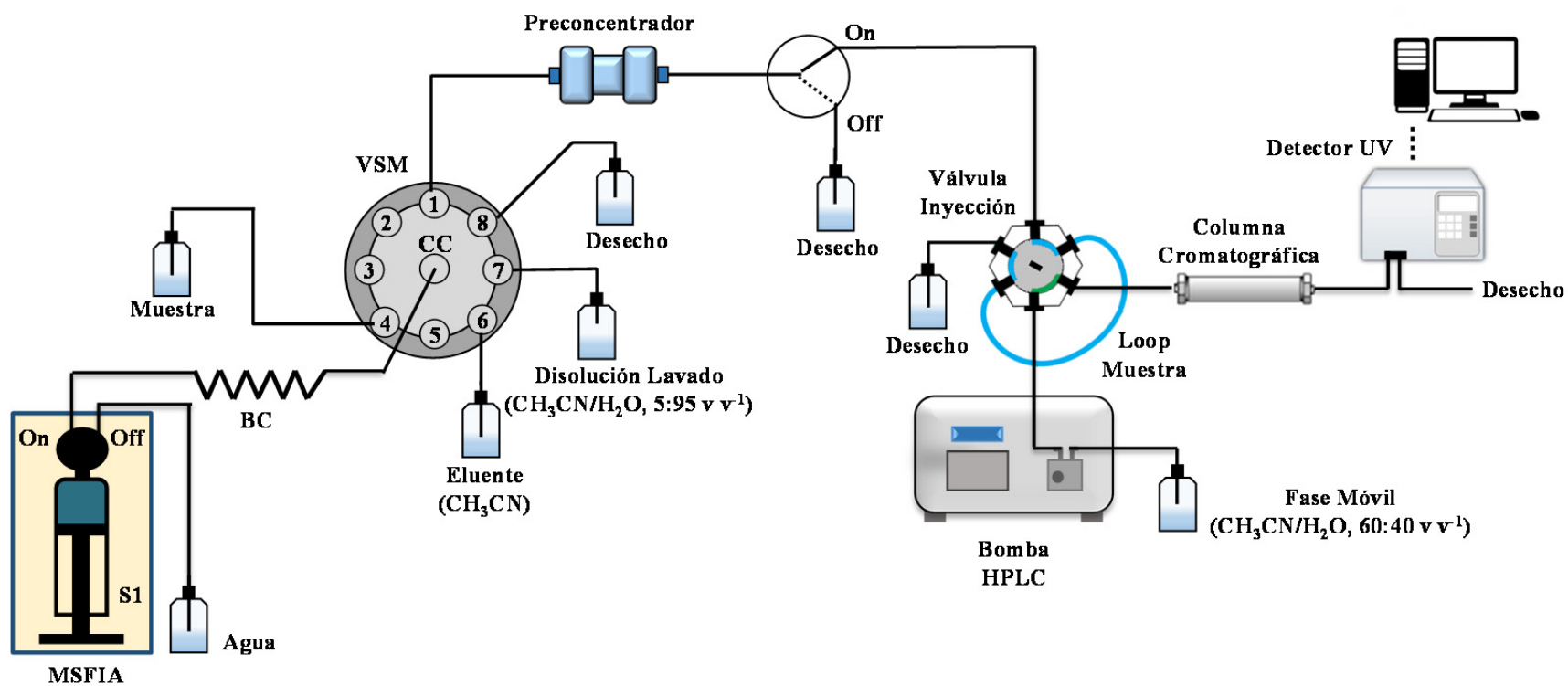


Figura 9. Sistema de preconcentración SPE-MSFIA.

Para dispensar correctamente las diferentes disoluciones y realizar la preconcentración, el módulo multijeringa se encuentra conectado hacia el canal central de un selector de válvula multicanal (VSM, chemson) con 8 puertos de enlace acoplados como se muestra en la **Figura 10**.



Figura 10. Válvula de selección multicanal.

El selector multicanal se encarga de conectar el bucle central del MSFIA hacia los diferentes puertos dependiendo de la programación; el puerto 1 conecta hacia el preconcentrador donde se realiza la carga y descarga de muestra y solventes, es aquí donde se encuentran la membrana para retener los analitos. Los puertos 2 y 3, se encuentran libres, el puerto 4 es la vía donde se toma la muestra a preconcentrar, el puerto 5 se encuentra libre, en el puerto 6 se encuentra acetonitrilo al 100%, el cual tiene dos aplicaciones en primera instancia cumple parte de la función para el acondicionamiento de la membrana antes de cargar la muestra y como segunda función se emplea en la última etapa de la preconcentración para desorber los analitos de la membrana. El puerto 7 contiene la disolución que se emplea en la etapa de lavado de la membrana, una vez que se pasó la muestra a través de esta y se han retenido los analitos, con esto se disminuyen las interferencias. Finalmente el puerto 8 es empleado como purga para eliminar los residuos de solventes y muestras. Los conectores y tuberías empleados fueron de teflón con diámetros internos de 5 y 10 mm, la ventaja de emplear este tipo de tuberías es su resistencia a químicos agresivos como solventes y ácidos.

La preconcentración por SPE se realizó empleando un preconcentrador en flujo de polietereetercetona (PEEK) de 1 cm de diámetro interno, por lo que las membranas adsorbentes utilizadas fueron recortadas (1 cm de diámetro) con un orador de vidrio, en la **Figura 11** se aprecia el preconcentrador así como las membranas.

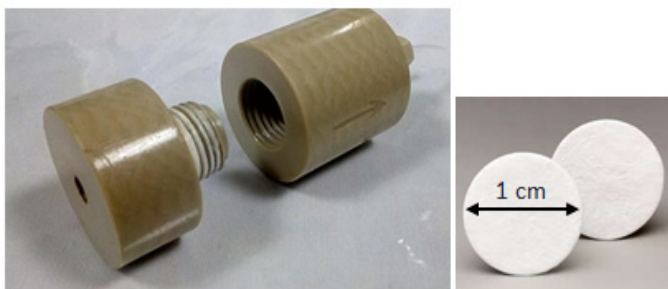


Figura 11. Preconcentrador en flujo y membrana para el sistema SPE-MSFIA.

Como adsorbente se evaluaron tres tipos de membranas comerciales que presentan diferente tipo de material adsorbente. La primera membrana seleccionada fue octadecilsilano o C-18, membrana con características no polares debido a sus cadenas alquílicas lineales de dieciocho carbonos. Con esta membrana se espera que la atracción con los analitos sea por fuerzas de hidrofobicidad.

La segunda membrana fue estireno divinilbenceno ó SDB-XC con anillos bencénicos en su estructura, esta característica la hace más similar a los analitos con anillos aromáticos. Por lo anterior, se esperan atracciones electroestáticas entre los anillos aromáticos de los analitos y los anillos de la membrana.

La tercera membrana empleada fue estireno divinilbenceno sulfonada o SDB-RPS. Esta membrana tiene una estructura química similar a la SDB-XC ya que cuenta con anillos aromáticos vinílicos en su estructura, con la diferencia de tener grupos sulfonilos (ver **Figura 12**). Los grupos sulfonilos en los anillos bencénicos de esta membrana pueden favorecer las fuerzas de atracción de Van der Waals con el grupo fenol de los analitos, aunado a la atracción entre los anillos aromáticos.

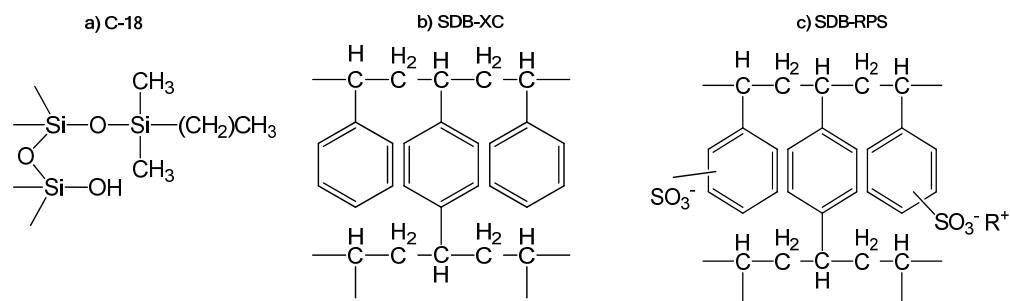


Figura 12 Grupos funcionales de adsorbentes usados en SPE, a) octadecilsilano, b) estireno divinilbenceno y c) estireno divinilbenceno sulfonado.

Para manipular los módulos MSFIA y VSM se utilizó el software AutoAnalysis v5.0 (Sciware Systems, Bunyola, Spain), la metodología de preconcentración se programó en cuatro pasos, que a continuación se describen.

1. Etapa de acondicionamiento: se dispensan 4 mL de acetonitrilo y 4 mL de agua a través de la membrana (caudal de 0.5 mL min^{-1}) haciendo carga y descarga de los puertos correspondientes.
2. Carga de muestra: se cargan y desechan 0.5 mL de muestra (canal 4 y canal 8) para inundar los conductos con la muestra problema, posteriormente se realiza la carga y descarga del volumen de muestra requerido a través del preconcentrador (canal 1) haciendo carga y descarga de 2 mL (caudal de 0.5 mL min^{-1}).
3. Lavado de la muestra: la disolución de lavado se preparó en una relación $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$, 95:05 (v v^{-1}) se cargan (canal 7) y dispensan 2 mL por el preconcentrador (canal 1).
4. Elución: para recuperar los analitos se dispensa 1 mL de acetonitrilo 100 % y se recupera la elución hacia el sistema de separación y detección visto en la sección 3.2.

Una vez obtenido el preconcentrado, se prosigue a cuantificar su concentración por cromatografía HPLC-UV.

Para optimizar el porcentaje de recuperación en la etapa de SPE de ambos analitos, se aplicó un diseño de experimentos factorial fraccionado 3^{3-1} con réplicas en el punto central. Los factores evaluados se muestran en la **Tabla 5**, el tipo de adsorbente el cual es un factor cualitativo, para esto las membranas evaluadas fueron codificadas por orden de polaridad, siendo la más apolar C-18 (-1), seguida de SDB-XC (0) ya que sus anillos aromáticos le otorgan cierta carga electrostática, finalmente la SDB-RPS (1) con grupos sulfonilos siendo la más polar de las tres.

Tabla 5. Factores a evaluar en el diseño de experimentos factorial fraccionado 3^{3-1} .

Nivel	A: pH	B: Muestra (mL)	C: Adsorbente
-1	6	5	C18
0	9	10	SDB-XC
1	12	15	SDB-RPS

La matriz del diseño de experimentos factorial fraccionado 3^{3-1} se muestra en la **Tabla 6**, la cual consiste en 9 experimentos y dos replicas en el punto central, obteniendo un total de 11 experimentos.

Tabla 6. Matriz de diseño de experimentos factorial fraccionado 3^{3-1} .

# Exp.	Factor		
	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	-1	0	1
3	-1	1	0
4	0	-1	1
5	0	0	0
6	0	1	.1
7	1	-1	0
8	1	0	-1
9	1	1	1
10	0	0	0
11	0	0	0

Para modificar el pH de la muestra (factor A) se empleó HCl y NaOH 1 M, al acercarse al valor se empleó HCl y NaOH al 0.1 M. El volumen de muestra a preconcentrar se modificó desde el software.

3.4 Muestreo de agua residual de PTAR

Se realizó el muestreo de agua proveniente de dos PTAR de acuerdo a la NMX-AA-003-1980, el muestreo fue realizado de manera puntual. El primer muestreo se realizó el 16 de Marzo del 2018 en la PTAR codificada como “Planta 1” ubicada en el estado de Nuevo León, la cual tiene influentes de origen industrial y urbano. Las muestras fueron recolectadas en diferentes etapas de tratamiento de la planta, como sea precisa en la **Figura 13** y almacenadas en contenedores de 1 L, realizando un previo enjuague

con la muestra y posterior llenado, dejando el mínimo espacio de aire en el contenedor y etiquetadas como lo estipula la normativa (NMX-AA-003-1980), finalmente se almacenaron en una hielera a 6 °C.

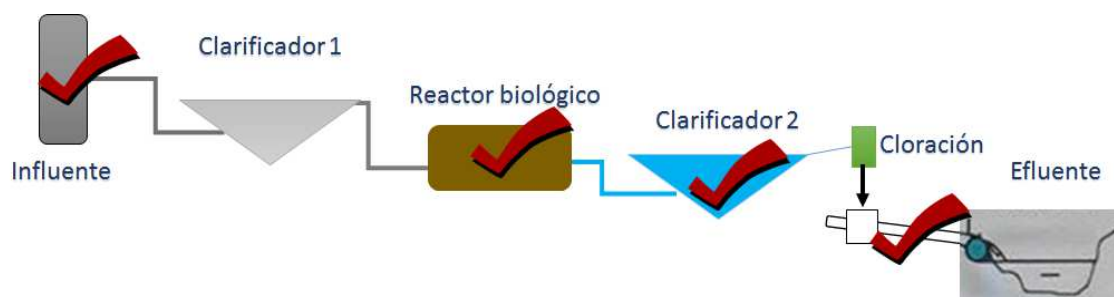


Figura 13. Puntos de muestreo en la Planta 1.

En el influente la muestra fue recolecta en una zona abierta, con turbulencia y sin vegetación, para esto se contó con apoyo del personal de la planta. La segunda muestra se tomó de la salida del reactor biológico (lodos activados, aerobio), se realizaron repetidos enjuagues con la matriz antes de recolectar una muestra adecuada, el punto de muestreo presentaba alta aireación por el movimiento del agua, ausencia de vegetación y aun contenía el lodo activado por lo cual fue importante conservar inmediatamente la muestra en refrigeración (-20 °C)., la tercer muestra fue tomada en el clarificador 2 donde el agua es depurada, el punto de muestreo presentaba ligera vegetación y ausencia de turbulencia, finalmente se muestreó en la salida de la PTAR después de la cloración, el punto de muestreo era una llave de purga donde se dejó purgar durante 1 min antes de tomar la muestra. Posteriormente las muestras fueron filtradas empleando una malla de 0.5 mm de poro.

El segundo muestreo se realizó el 20 de Marzo del 2018, en la PTAR codificada como “Planta 2” ubicada en el estado de Nuevo León, esta planta esta planta pertenece al sector privado, da servicio al municipio tratando agua urbana, así como agua de origen industrial. Las muestras fueron recolectadas en diferentes etapas de tratamiento de la planta, marcadas en la **Figura 14**. Las muestras fueron almacenadas en recipientes de

1 L, realizando un previo enjuague con la muestra y posterior llenado, dejando el mínimo espacio de aire en el contenedor y etiquetadas como lo estipula la norma (NMX-AA-003-1980), finalmente se almacenaron en una hielera a 6 °C.

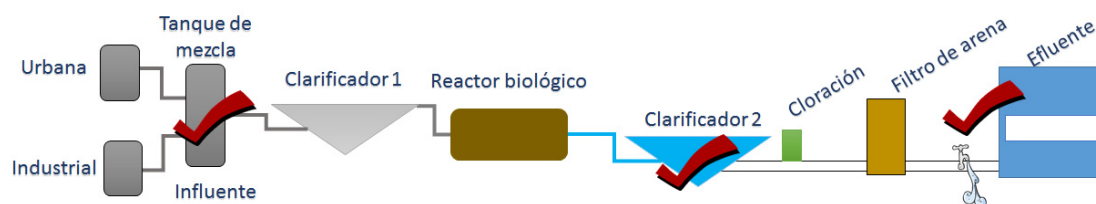


Figura 14. Puntos de muestreo en la Planta 2.

Las muestras en el influente se tomaron en un punto sin turbulencias de agua y ausencia de vegetación con la ayuda del personal de la PTAR. En el clarificador secundario la muestra se tomó a nivel del suelo en la entrada del clarificador, empleando el mismo recipiente para recolectar la muestra a contra corriente. La última muestra se tomó después de la etapa de cloración y filtro de arena, en la salida de la PTAR mediante una llave de purga. Se purgó durante 1 min antes de recolectar la muestra en la salida, en todos los casos el contenedor fue enjuagado al menos 3 veces con muestra antes de ser recolectada.

La caracterización de las muestras de agua de PTAR se realizó mediante las siguientes determinaciones: pH, conductividad, oxígeno disuelto y carbono orgánico total (COT), empleando una sonda de campo “Thermo Scientific Orion Star A329” (**Figura 15**). Los parámetros DBO₅ y DQO fueron proporcionados por la PTAR. Para la conservación de las muestras, estas fueron congeladas a -20 °C.



Figura 15. Sonda de campo Orion Star A329 pH/ISE/Conductividad/Oxígeno disuelto.

3.5 Determinación de BPA y 4tBP en agua residual por SPE-HPLC-UV

Para la determinación de BPA y 4tBP todas las muestras de PTAR fueron decantadas y posteriormente filtradas con papel Whatman N° 42 empleando un sistema de filtración a vacío mostrado en la **Figura 16**.



Figura 16. Sistema de filtración a vacío, matraz Kitasato, embudo Buchner y bomba de vacío.

Las muestras fueron ajustadas a pH 6 con base en la mejor condición establecida previamente (sección 4.2), posteriormente se prosiguió a filtrar la solución empleando filtros Phenox RC de 0.45 μm . Finalmente la disolución se preconcentró por el método SPE-HPLC-UV previamente establecido (sección 4.2).

Para evaluar el efecto matriz en la preconcentración de cada analito, se determinó el porcentaje de recuperación en las muestras recolectadas de PTAR. Se prepararon disoluciones con BPA y 4tBP ($60 \mu\text{g L}^{-1}$ c/u) aforando con agua residual de cada etapa donde se realizó el muestreo. Posteriormente se realizó el mismo procedimiento para determinar BPA y 4TBP explicado en el párrafo anterior, cada muestra se analizó por triplicado desde su preparación para evaluar el error del método.

3.6 Síntesis y caracterización del catalizador Al-TiO₂

La síntesis de los catalizadores se realizó vía sol-gel asistido por microondas partiendo de los precursores de isopropóxido de titanio e isopropóxido de aluminio como se representa en la **Figura 17**. El medio de reacción isopropanol:agua:precursores en relación molar de 8:3:1 en base a una metodología establecida previamente en el grupo de investigación [24].

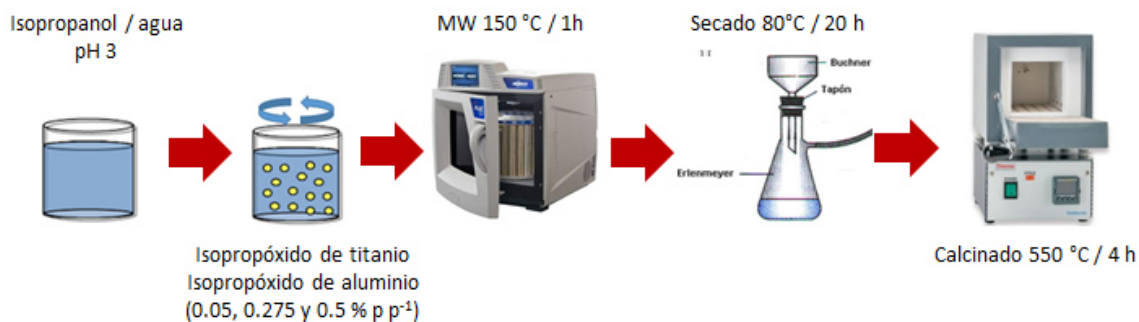


Figura 17. Esquema del proceso de síntesis de catalizadores Al-TiO₂ por el método sol-gel MW.

Se preparó una disolución con la mitad de la cantidad de isopropanol y agua empleadas para la reacción en un vaso de precipitado y se deja agitando durante 30 min, posteriormente se ajustó a pH 3 con ácido acético concentrado y se agitó durante 40 min, se adicionó el precursor de aluminio calculado para obtener los diferentes porcentajes de incorporación (0.05, 0.275 y 0.50 wt%) y se mantiene en agitación por 20 min más. Finalizada la agitación se prosiguió a adicionar el precursor de titanio “gota a gota” al mismo tiempo que el resto de la disolución de isopropanol:agua, para evitar la formación de aglomerados se sube y baja la velocidad de agitación hasta obtener una mezcla homogénea sin grumos y se deja agitando durante 2 h. Terminado el tiempo de agitación se prosiguió a introducir la mezcla a calentamiento bajo radiación de microondas, para esto se empleó un equipo de microondas Mars 6 (**Figura 18**), repartiendo la muestra en 6 tubos de teflón de manera homogénea. La rampa de calentamiento para el MW se programó hasta alcanzar 150 °C en 20 min a 800 W de potencia, para posteriormente mantener esta temperatura durante 1 h.



Figura 18. Microondas Mars 6 empleado para síntesis de catalizadores.

Terminado el tiempo de calentamiento se prosiguió a filtrar el material empleando un sistema de filtración al vacío Buhner empleando papel filtro N°41. Se liberó la presión de los tubos del microondas y posteriormente el contenido se pasó por el papel filtro, se realizaron dos lavados del sólido con agua. En una caja Petri se colocó el papel filtro junto con la muestra y se secó en una estufa a 80 °C durante 20 h, finalmente obtenido el sólido completamente seco, se pulverizó con mortero de ágata para tener un tamaño de partícula homogéneo. Finalmente se calcinó en una mufla evaluando dos

temperaturas de calcinación 450 y 550 °C durante 4 h, empleando una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹ [23, 35].

Una vez obtenidos los materiales Al-TiO₂ se caracterizaron morfológica y estructuralmente mediante microscopia electrónica de barrido SEM-EDS y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución HR-TEM. Además se emplearon las técnicas de DRX para identificar las fases cristalinas del catalizador y el tamaño de cristalito, XPS para inferir la especie química en que el Al³⁺ se incorpora a la estructura cristalina del TiO₂ y espectroscopia Raman para confirmar la fase cristalina y la presencia del agente dopante. La caracterización óptica se realizó por UV-Vis DRS y aplicando la ecuación de Scherrer para determinar la energía de banda prohibida (E_g) ver **sección 4.5 d**). La caracterización fisicoquímica se realizó mediante fisisorción de nitrógeno para obtener el área superficial del material, aplicando función BET. Se le determinó el punto de carga cero (pcz) al TiO₂ sin dopar y al material Al-TiO₂ 0.05 para inferir si existe una modificación en su acidez por la presencia del aluminio.

El porcentaje de aluminio incorporado se determinó mediante espectroscopia de emisión atómica acoplado con plasma inducido por microondas (MP-AES), realizando previamente la digestión ácida del material asistida por microondas (MW). Para ello se emplearon 0.1 g de muestra por duplicado y se transfirieron en tubos de teflón para MW, se adicionó 1 mL de agua, 3 mL de HNO₃ y 1 mL de HCl, se agitaron los tubos y se dejaron pre-digiriendo durante 20 min. Se prepararon dos blancos siguiendo el mismo procedimiento con la diferencia de no contener la muestra, posteriormente se prosiguió a calentamiento en microondas con una rampa de 20 °C min⁻¹ hasta llegar a 200 °C, con una potencia de 800 W. Los digeridos se analizaron por MP-AES, se emplearon dos longitudes de onda (394 y 496 nm) para cuantificar Al y una curva de calibración en un rango de concentración de 0.06 a 1 mg L⁻¹, los estándares se prepararon con la misma solución empleada para acidificar las muestras.

3.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica de Al-TiO₂ en la degradación de BPA y 4tBP

Para obtener las condiciones óptimas en la degradación de BPA y 4tBP se empleó un diseño de experimentos factorial 3² con réplicas en el punto central. En la **Tabla 7** se

muestran los diferentes factores a evaluar y sus niveles. Las condiciones que se mantuvieron constantes fueron la concentración de contaminante 10 mg L^{-1} de cada analito BPA y 4tBP, volumen de disolución 250 mL, cantidad de catalizador 1 g L^{-1} .

Tabla 7. Factores a evaluar en el diseño de experimentos factorial fraccionado 3^2 , aplicado en la degradación de BPA y 4tBP.

Nivel	A: pH	B: Aluminio incorporado (%)
-1	3	0.05
0	6	0.275
1	9	0.5

Así mismo la matriz del diseño de experimento empleada se muestra en la **Tabla 8**, la cual consiste en 11 experimentos incluidas las réplicas del punto central. Los diferentes experimentos se realizaron de forma aleatoria para evitar inducir una tendencia en los resultados.

Tabla 8. Matriz del diseño de experimentos factorial 3^2 , aplicado en la degradación de BPA y 4tBP

# Exp.	Factor	
	A	B
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1	0
6	1	0
7	0	-1
8	0	1
9	0	0
10	0	0
11	0	0

El reactor fotocatalítico empleado se muestra en la **Figura 19**, como fuente de radiación se empleó una lámpara UV 365 nm con una potencia de 14 W m^{-2} , antes de realizar cada experimento el pH de la disolución con los analitos fue ajustado con HNO_3 al 5 y 0.3 % (v v⁻¹) para condiciones ácidas y con NH_4OH al 5 y 0.3 % (v v⁻¹) en condiciones básicas. Para asegurar el equilibrio adsorción – desorción se dejó agitando la disolución en completa oscuridad durante 1 h. Se calentó la lámpara UV al menos durante 20 min antes de empezar experimento fotocatalítico, para homogeneizar su intensidad durante la degradación.

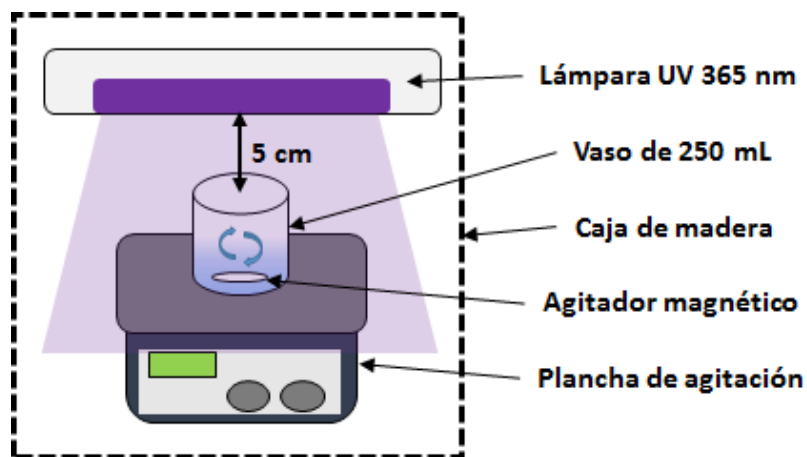


Figura 19. Esquema del reactor fotocatalítico empleado para la degradación de BPA y 4tBP.

Para obtener el porcentaje de degradación se tomaron muestras cada hora durante 3 h. Para separar el catalizador de las muestras se emplearon filtros Phenox RC de 0.45 μm , una vez filtradas se almacenaron en viales de 2 mL para su posterior análisis por HPLC, empleando la metodología establecida para la determinación de BPA y 4tBP en por HPLC-UV descrito en la **sección 3.2**.

El análisis estadístico de los resultados del diseño de experimentos se llevó a cabo empleando el software Statistica. Una vez obtenido la mejor condición se realizaron pruebas control para la fotólisis de los analitos, adsorción del catalizador para ambos analitos y comparación de la actividad fotocatalítica con el material TiO_2 sin dopar, además se dio seguimiento a la disminución del carbono orgánico total (COT) mediante el equipo TOC- V_{CHS} Shimadzu **Figura 20**, para esto se tomaron 14 mL de muestra al inicio, intermedio y final de la fotocatalisis en cada prueba control.

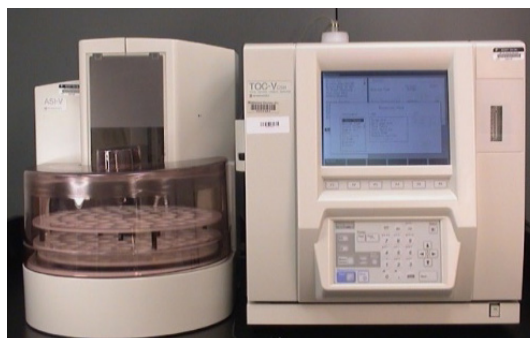


Figura 20. Analizador de carbón orgánico total TOC-Vsch Shimadzu.

3.8 Identificación de los intermediarios formados en la degradación de BPA y 4tBP mediante LC-MS.

La identificación y seguimiento de los intermediarios en la degradación de BPA y 4tBP se realizó mediante cromatografía de líquidos con detección de masas con triple cuádruplo (Agilent Technologies 6420 Triple Quad LC-MS). La degradación se realizó bajo la mejor condición con radiación UV (365 nm ; 35 Wm^{-2}). Para poder distinguir entre los intermediarios producidos por BPA y los derivados del 4tBP se analizaron los analitos en degradaciones separadas y, posteriormente en mezcla.

Se implementaron las condiciones de detección para BPA y 4tBP con el objetivo de incrementar la relación señal-ruido de ambos analitos. Se evaluó la fragmentación de ambos analitos en modo Scan con un rango de masa-carga (m/z) desde 50 hasta 400 y se probaron los dos tipos de ionización (+) y (-). Para la detección se evaluó el tiempo de escaneo, el voltaje del fragmentador, el voltaje del capilar en la entrada y salida, así como el voltaje de la aceleración de los iones en el analizador de masas. Otros parámetros evaluados fueron la temperatura y el flujo del gas acarreador, así como la presión empleada para la nebulización de la muestra, en la **Tabla A3** del **Anexo 3**, se muestran las mejores condiciones establecidas.

Obtenidas las condiciones del detector, se prosiguió a evaluar la separación de los analitos así como los subproductos. Las condiciones establecidas previamente en

HPLC con detección UV no la resolución de, los intermediarios producidos. Se evaluaron nuevas condiciones aplicando la elución por gradiente en diferentes relaciones de acetonitrilo y agua, así como flujo a lo largo del tiempo, para obtener la mayor eficiencia y resolución en la separación de los intermediarios. En la **Tabla A4** del **Anexo 3**, se muestra el gradiente obtenido para la mejor separación de intermediarios. Finalmente obtenidas las nuevas condiciones de separación y detección se prosiguió a seguir la formación de intermediarios en los diferentes tiempos de degradación.

El seguimiento de ácidos carboxílicos se realizó mediante cromatografía de exclusión iónica con detección ultravioleta, empleando una columna previal organic acid 5u (GRACE, 250 mm), como fase móvil ácido sulfúrico 10 mM a un caudal de 0.6 mL min^{-1} y longitud de detección en 205 y 215 nm.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización fisicoquímica de agua residual

4.1.1 Planta de tratamiento 1

Las muestras de la PTAR codificada como “Planta 1” fueron obtenidas del agua influente, la salida del reactor biológico, salida del clarificador secundario, el efluente de la planta y su caracterización fisicoquímica se muestra en la **Tabla 9**.

La temperatura de las muestras se mantuvo entre los 23 a 27.7 °C, descartando una volatilización de los analitos en estas zonas de la PTAR, y en base a la NMX-AA-003-1980 esta temperatura se encuentra dentro del límite permitido de 40 °C [56].

Tabla 9. Parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua residual de la Planta 1.

Parámetro	Influente	Salida del reactor biológico	Salida del clarificador 2	Efluente
T (°C)	23.0	24.2	26.5	27.7
OD (mg L ⁻¹)	0.31	1.5	2.27	4.45
Conductividad (μs cm ⁻¹)	1647	1609.5	1575	1584.3
pH	7.6	7.2	7.4	7.3
COT (mg L ⁻¹)	140.5	15.7	14.4	23.0
*DBO ₅ (mg L ⁻¹)	411	-	-	12.4
*DQO (mg L ⁻¹)	1236	-	-	100
DBO ₅ /DQO	0.3	-	-	0.1

*Parámetros proporcionados por el laboratorio de análisis químico de la PTAR

El oxígeno disuelto (OD) presentó una ligera variación a lo largo de la PTAR, en el agua influente el OD fue 0.31 mg L^{-1} (23°C) debido a la alta carga microbiana que consumen el OD; en la salida del reactor biológico no presentó un gran incremento (1.5 mg L^{-1} (24.2°C)) pese a que los reactores biológicos empleados son de tipo aerobio y el suministro de oxígeno es esencial, sin embargo, se cree que esto se compensa con la carga microbiana de los lodos activos que consume este oxígeno, y finalmente en la salida del clarificador secundario el OD aumentó hasta 2.27 mg L^{-1} (26.5°C) y en el efluente hasta 4.45 mg L^{-1} (27.7°C) debido al constante movimiento del agua y disminución de la materia orgánica (MO). Sin embargo, debido al incremento de la temperatura la solubilidad del O_2 en agua ($8.0 \text{ mg L}^{-1}/25^\circ\text{C}$) no se ve favorecida.

La conductividad eléctrica de las muestras presentó una ligera disminución de 1647 a $\sim 1500 \mu\text{s cm}^{-1}$ conforme el agua pasa a través del proceso de tratamiento, no se esperaba un cambio importante en este parámetro debido a que no es posible modificar la conductividad con los procesos de tratamiento que se realizan en esta planta (para disminuir la conductividad sería necesario una etapa de desalinización previa al tratamiento biológico). Sin embargo, estos valores están dentro de lo que estipula la NMX-AA-003-1980, el cual debe ser $< 3000 \mu\text{s cm}^{-1}$ [56], ya que un valor mayor a este indica una alta cantidad de sales, lo cual afecta al proceso biológico de la PTAR impidiendo el desarrollo de los microorganismos [58].

El pH de las muestras se mantuvo neutro a ligeramente alcalino (7 a 7.7), característico para este tipo de agua residual urbana donde el pH se encuentra entre 6 a 9.0 [58]. El influente presentó un COT de 140.5 mg L^{-1} un valor considerado normal al ser agua residual urbana, después de pasar por el tratamiento biológico el COT se reduce hasta un 14.4 mg L^{-1} , sin embargo, en la salida de la PTAR el COT se incrementa hasta un 23.0 mg L^{-1} , posiblemente por la adición de algún agente antiincrustante, desinfectante o contaminación. Para disminuir el COT es necesario emplear procesos avanzados de tratamiento como lo es la fotocátalisis heterogénea. En cuanto a los parámetros proporcionados por la PTAR, tales como DBO_5 y DQO , se observa como la DBO_5 en la entrada del reactor se encuentra por encima del valor estipulado para descargar en un cuerpo de agua (200 mg L^{-1}) y después de pasar por el tratamiento biológico en la salida de la PTAR este disminuye hasta 12.4 mg L^{-1} dentro de lo que estipula la NMX-AA-003-1980 para descargas en bienes nacionales [56].

Un parámetro importante a evaluar es la relación DBO/DQO un indicador del grado de biodegradabilidad del agua residual, si la relación DBO/DQO tiene un valor mayor a 0.6 el agua es biodegradable y puede ser tratada efectivamente por un tratamiento biológico, si la relación DBO/DQO tiene un valor entre 0.3 a 0.6 se requiere la siembra del cultivo para tratarla biológicamente ya que el proceso será relativamente lento, pues se requiere la aclimatación de los microorganismos que ayudaran al proceso de degradación, si la relación DBO/DQO es menor a 0.3 el agua no es biodegradable [57]. En el agua influente la relación DBO/DQO se encontró en 0.3 al límite de un agua que puede tratarse biológicamente, en la muestra tomada en la salida de la PTAR la relación DQO/DBO_5 es de 0.1 considerándose como un agua no biodegradable, posiblemente con sustancias recalcitrantes como BPA y 4tBP.

4.1.2 Planta de tratamiento 1.

El segundo muestreo se realizó en la Planta 1 donde se tomaron muestras del agua influente, en la salida del clarificador secundario y en el efluente, en la **Tabla 10** se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica.

Tabla 10. Parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua residual de la Planta 1.

Parámetro	Influente	Salida del clarificador	Efluente
T (°C)	27.6	26.1	25.3
OD (mg L ⁻¹)	0.15	3.5	6.17
conductividad (μs cm ⁻¹)	1400	1080	1075
pH	7.14	7.15	7.1
COT (mg L ⁻¹)	289.9	10.5	14.7
*DBO ₅ (mg L ⁻¹)	909.3	-	4.34
*DQO (mg L ⁻¹)	1883	-	28
DBO ₅ /DQO	0.5	-	0.2

*Parámetros proporcionados por el laboratorio de análisis químico de la PTAR

La temperatura de las muestras se encontró entre 25.3 a 27.6 °C cumpliendo con lo estipulado en la NMX-AA-003-1980 para agua residual.

El oxígeno disuelto en el influente fue de 0.15 mg L⁻¹ debido a la alta carga orgánica y microbiana que contiene. La conductividad de las muestras se encontró por debajo del valor criterio < 3000 μs cm⁻¹, con una ligera disminución de 1400 μs cm⁻¹ en el influente a 1075 μs cm⁻¹ en la salida de la PTAR, debido a que esta PTAR contiene un filtro de arena en la sección final, así mismo el pH en los diferentes puntos de muestreo se encontró cercano a pH neutro ~7.0, el COT en la entrada de la muestra fue de 289.9 mg L⁻¹, mientras que en la salida disminuyó hasta 14.7 mg L⁻¹ posiblemente por la presencia de sustancias recalcitrantes.

En cuanto a los parámetros proporcionados por la PTAR en el día del muestreo DBO₅ y DQO, se observa como la DBO₅ en el agua influente está por encima de la concentración permitida para descargas en bienes nacionales (200 mg L⁻¹) y en la salida de la planta disminuye hasta 4.34 mg L⁻¹ dentro de lo que estipula la NMX-AA-

003-1980. En base a la relación DBO/DQO que indica el grado de biodegradabilidad del agua [57], en la entrada de la PTAR se tiene un valor de 0.5 lo cual indica que el agua puede ser tratada por un proceso biológico, sin embargo, en la salida de la PTAR se tiene una relación DBO/DQO de 0.2 para un agua no biodegradable esto se relaciona con el COT remanente de 14.7 mg L^{-1} y por lo tanto es necesario emplear procesos avanzados de oxidación para tratar el agua y disminuir el COT.

4.2 Implementación del método cromatográfico HPLC-UV

4.2.1 Determinación de la longitud de onda de máxima absorción para BPA y 4tBP

Con base a los espectros de absorción mostrados en la **Figura 21**, se observó que el BPA presenta una longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) en 225 nm mientras que el 4tBP tiene una λ_{max} en 220 nm, ambos en la zona del UV correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ al no ser compuestos con una alta conjugación de dobles enlaces como lo reporta previamente Reddy, *et al.* [33].

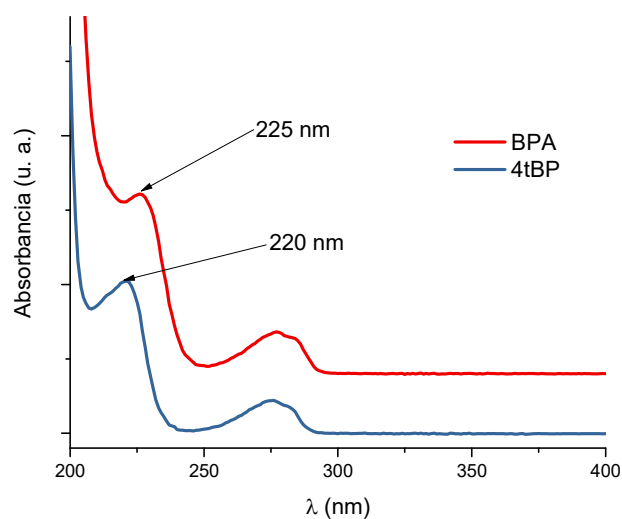


Figura 21. Espectros de absorción UV para BPA y 4tBP, 10 mgL⁻¹ c/u.

Por lo anterior el sistema de detección para HPLC-CCD (Ocean Optics Inc.) con ayuda del software AutoAnalysis v5.0, se programó con las longitudes de onda de máxima absorción de cada analito, lo cual permitió detectarlos simultáneamente en disolución.

4.2.2 Efecto de la composición de la fase móvil en la separación cromatográfica de BPA y 4tBP

En el sistema de HPLC se empleó como fase móvil (FM) acetonitrilo:agua de acuerdo a lo reportado por Reddy, *et al.* [33], sin embargo, para mejorar la resolución en la separación de BPA y 4tBP se modificó la relación de ambos disolventes en la FM. En la **Figura 22**, se muestran los cromatogramas de la mezcla de del BPA y 4tBP eluidos con tres relaciones de CH₃CN:H₂O (50:50, 60:40 y 70:30).

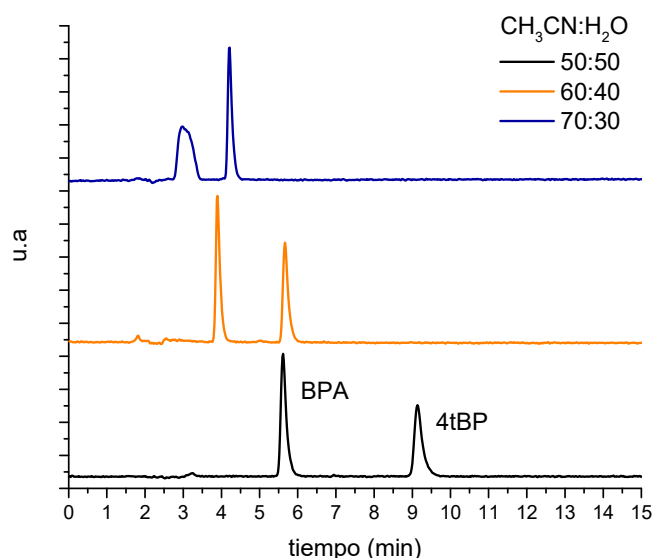


Figura 22. Efecto en la relación $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ como fase móvil en la separación de BPA y 4tBP por HPLC, concentración de los analitos: 10 mg L^{-1} c/u.

A partir de los resultados mostrados en el gráfico podemos concluir que a un mayor porcentaje de acetonitrilo, el tiempo de retención se acorta debido a la interacción entre los analitos y el acetonitrilo, ambos de baja polaridad, por lo tanto se favorece que los compuestos sean eluidos más fácilmente de la columna C-18. Al emplear una relación 50:50 de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ se presentó una eficacia aceptable en la separación de los analitos, sin embargo, el tiempo de análisis es de 10 min, al incrementar la relación de acetonitrilo a 60:40 se disminuye el tiempo de análisis hasta 6.5 min y la resolución en las señales de ambos analitos se incrementa sin comprometer su eficacia en la separación, y al incrementar la composición de acetonitrilo hasta 70:30, se disminuye aún más el tiempo de análisis hasta 5 min. Sin embargo, se observa como la señal de BPA se ensancha y se aproxima al tiempo muerto de la columna, por lo anterior se decidió trabajar con una relación de 60:40 de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$.

Una vez seleccionada la relación de CH_3CN :agua en la FM para la separación de BPA y 4tBP, se prosiguió a evaluar el efecto del pH de la FM en la separación de los analitos. Con base en las especificaciones técnicas de la columna, se evaluó la

separación cromatográfica entre pH 6 y 7. Como se observa en la **Figura 23**, al incrementar el pH se presentó un ligero incremento en la intensidad de las señales, posiblemente por un incremento en la fuerza iónica de la FM. En los pH seleccionados la naturaleza química del BPA y 4tBP no cambia, debido a que el pKa de ambos analitos que se encuentra cercano a un pH de 9.

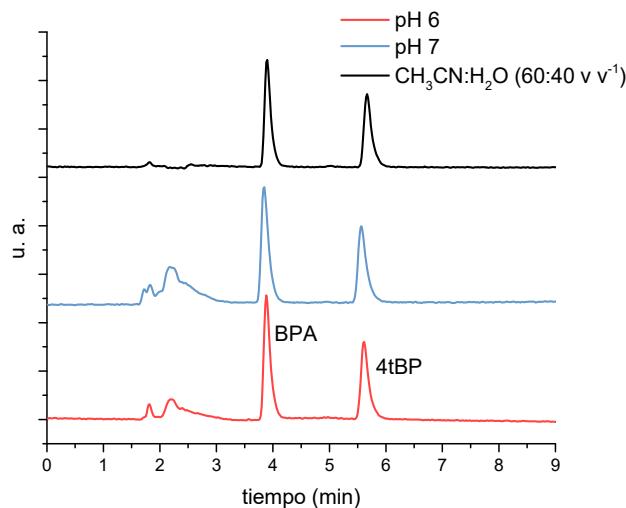


Figura 23. Efecto del pH de la fase móvil en la separación de BPA y 4tBP, 10 mg L⁻¹
c/u

Al emplear la solución amortiguadora de pH 7 se observa un incremento en la señal del tiempo muerto posiblemente por un efecto de inyección, esto puede traer interferencias al analizar en una matriz real comprometiendo la señal del BPA, por lo anterior se optó por no usar una disolución amortiguadora en la FM. Además, con esto se reduce el uso de reactivos y se evita un posible daño en las bombas del equipo debido a que las sales empleadas para la preparación del buffer pueden llegar a precipitar, dañando los conductos de la misma.

En la **Tabla 11** se presentan las condiciones establecidas para el análisis por HPLC-UV, así como en la **Figura 24**, el cromatograma de la mezcla de BPA y 4tBP bajo estas

condiciones, donde se puede observar una buena resolución y eficacia en la separación.

Tabla 11. Condiciones de análisis por HPLC-UV.

Parámetro	Condición
Columna (25 °C)	C-18 (250 x 4 mm, 5 µm)
Caudal	1 mL min ⁻¹
Volumen de inyección	200 µL
Elución	Isocrática
Composición FM	CH ₃ CN:H ₂ O (60:40 v v ⁻¹)

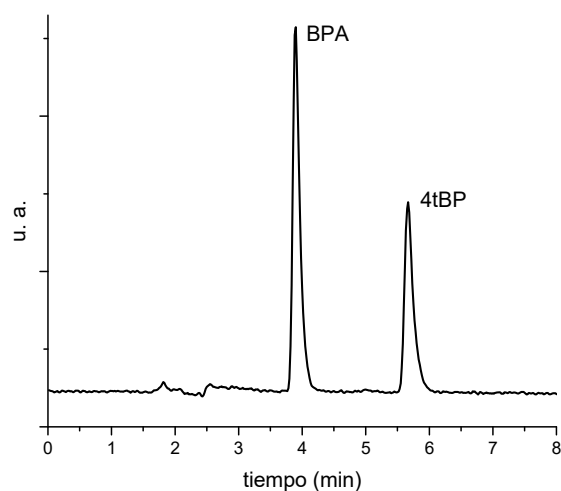


Figura 24. Cromatograma de BPA y 4tBP, 10 mg L⁻¹ c/u bajo las condiciones experimentales descritas en la **Tabla 11**.

4.2.3 Obtención de los parámetros analíticos del sistema HPLC-UV

Los rangos lineales de la curvas de calibración para BPA y 4tBP fueron de 0.5 a 10 mg L⁻¹, las curvas de calibración obtenidas para BPA y 4tBP se presentan en el **Anexo 2** de este documento.

En la **Tabla 12** se muestran los parámetros de la curva de calibración así como el límite de detección y cuantificación (LOD y LOQ). Ambos analitos tienen un coeficiente de determinación (R^2) de ~1.0 lo que indica una linealidad aceptable en el rango de trabajo.

Tabla 12. Parámetros analíticos obtenidos para el sistema HPLC-UV.

Analito	BPA	4tBP
Rango de trabajo (mg L ⁻¹)	0.5 – 10	0.5 – 10
Ecuación de la recta	y= 0.4443x + 0.0587	y= 0.3379x + 0.0319
R ²	0.9994	0.9998
LOD* (mg L ⁻¹)	0.21	0.09
LOQ* (mg L ⁻¹)	0.64	0.26
Repetibilidad %RSD (n=6)	4.7 ^a	4.9 ^a
	4.2 ^b	4.6 ^b
Reproducibilidad %RSD (n=3)	1.6 ^a	2.0 ^a
	2.1 ^b	1.5 ^b

*Obtenido con 6 réplicas en el estándar más bajo; ^a nivel: 0.5 mg L⁻¹; ^b nivel: 6 mg L⁻¹

Para BPA se obtuvo un LOD de 0.21 mg L⁻¹ mientras que para 4tBP fue de 0.09 mg L⁻¹. Comparando estos resultados con los niveles en que se han detectado tanto el BPA

como 4tBP en agua residual [12,33], aun no son adecuados para lograr la determinación de BPA y 4tBP.

El método presentó una repetibilidad adecuada (%RSD < 5 %) para ambos analitos en los dos niveles de concentración evaluados (0.5 y 6 mg L⁻¹), **Tabla 12**.

La reproducibilidad del método evaluado con mediciones en tres diferentes días no presentó una variación mayor al 5 % para ambos analitos, por lo que se puede decir que el método es reproducible, la lectura realizada en el nivel bajo de concentración es donde se obtuvo el mayor %RSD.

4.3 Implementación del sistema de preconcentración SPE-MSFIA-HPLC-UV

4.3.1 Obtención de las condiciones de preconcentración (SPE)

Con la finalidad de alcanzar límites de cuantificación que permitan el análisis de BPA y 4-tBP en muestras de PTAR, fue necesario incluir una etapa de preconcentración on-line acoplado al sistema HPLC-UV. Para evaluar el efecto de los factores (tipo de membrana, volumen de muestra a preconcentrar y pH de la muestra) en la preconcentración de estos analitos se realizaron 11 experimentos propuestos en el diseño de experimentos factorial 3³⁻¹ con réplicas en el punto central (**Tabla 13**). El análisis estadístico del diseño de experimentos empleando como respuesta porcentaje de recuperación (%R) se analizó mediante el software Statistica considerando un modelo de 2do orden con interacción entre factores y error puro como criterio; para contribuir al error se descartaron los factores cuadráticos del volumen de preconcentración, así como la membrana. Una vez realizado el análisis de varianza se prosiguió a obtener los valores predichos de la respuesta mediante los coeficientes obtenidos de cada variable, al ser muy próximos los valores predichos contra los experimentales (**Tabla 13**), se dice que existe una correspondencia entre el modelo matemático y lo experimental.

Tabla 13. Matriz de diseño de experimentos con % de recuperación de BPA y 4tBP experimental vs predicho.

#Exp	pH	Volumen de muestra (mL)	Membrana	BPA (%)		4tBP (%)	
				Experimental	Predicho ^a	Experimental	Predicho ^b
1	6	5	C-18 (-1)	96.8	96.9	71.5	71.5
2	6	10	SDB-RPS (1)	94.9	94.9	80.2	80.2
3	6	15	SDB-XC (0)	93.0	93.0	77.2	77.3
4	9	5	SDB-RPS (1)	88.4	88.4	82.1	82.1
5	9	10	SDB-XC (0)	90.9	91.4	76.1	76.4
6	9	15	C-18 (-1)	72.8	72.8	67.2	67.2
7	12	5	SDB-XC (0)	50.5	50.5	37.1	37.1
8	12	10	C-18 (-1)	14.3	14.3	34.2	34.2
9	12	15	SDB-RPS (1)	87.5	87.5	78.8	78.8
10	9	10	SDB-XC (0)	90.2	91.4	76.6	76.4
11	9	10	SDB-XC (0)	93.1	91.4	76.4	76.4

^{a, b} obtenidos mediante el análisis estadístico y las ecuaciones de regresión

En la **Tabla 14** se muestra el resumen del modelo, en dicha tabla se encuentran los coeficientes de determinación para BPA y 4tBP, ambos con un valor mayor al 0.98, lo que indica que los valores experimentales se ajustan al modelo planteado. Los coeficientes de determinación ajustados para BPA y 4tBP fueron mayores que 0.95, lo que demuestra que el modelo es aceptable.

Tabla 14. Coeficientes de determinación para BPA y 4tBP.

Variable	BPA	4tBP
R-sqr	0.98622	0.99516
R-Adj	0.95405	0.98388
MS Error puro	4.524	0.129

Para obtener los efectos principales así como las interacciones entre factores se realizó el análisis de varianza.

En el ANOVA para BPA (**Tabla 15**) se pueden observar como todos los factores evaluados son significativos en el modelo pues presentan un valor de p mayor de 0.05.

Tabla 15. Análisis de varianza en la preconcentración de BPA.

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH (L)	2917.326	1	2917.326	1289.720	0.000774
pH (Q)	602.485	1	602.485	266.352	0.003733
(2)VM (L)	51.214	1	51.214	22.641	0.041441
(3)Membrana(L)	1261.360	1	1261.360	557.635	0.001788
1L by 2L	14.853	1	14.853	6.566	0.124482
1L by 3L	503.422	1	503.422	222.558	0.004463
2L by 3L	139.966	1	139.966	61.878	0.015779
Falta de ajuste	84.057	1	84.057	37.161	0.055871
Error puro	4.524	2	2.262		
Total SS	6426.316	10			

La interacción “membrana vs pH” fue significativa debido a que los grupos funcionales de las membranas modifican su eficiencia con respecto al pH. La interacción

“membrana vs volumen de muestra” es significativa, debido a que las membranas presentan un volumen de ruptura, donde alcanza su capacidad máxima en la retención de los analitos y a partir de este volumen su eficiencia en la retención de BPA y 4tBP se ve disminuida. La interacción “pH vs volumen de muestra” no resultó significativa. Para 4tBP en su ANOVA (ver **Tabla 16**) todos los factores evaluados, así como las interacciones resultaron ser significativas en el modelo, posiblemente al tener un error puro menor que en el ANOVA de BPA.

Tabla 16. Análisis de varianza para la preconcentración de 4tBP.

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH (L)	1035.547	1	1035.547	16021.33	0.000062
pH (Q)	232.015	1	232.015	3589.58	0.000278
(2)VM (L)	175.635	1	175.635	2717.31	0.000368
(3)Membrana(L)	775.870	1	775.870	12003.77	0.000083
1L by 2L	68.968	1	68.968	1067.03	0.000936
1L by 3L	68.672	1	68.672	1062.45	0.000940
2L by 3L	3.553	1	3.553	54.97	0.017709
Falta de ajuste	13.699	1	13.699	211.95	0.004685
Error puro	0.129	2	0.065		
Total SS	2859.949	10			

Con base en los gráficos de Pareto **Figura 25**, con un efecto significativo ($P > 0.05$) en la respuesta con un 95% de confianza para BPA y 4tBP tanto el pH, el tipo de membrana como el volumen de muestra fueron significativos.

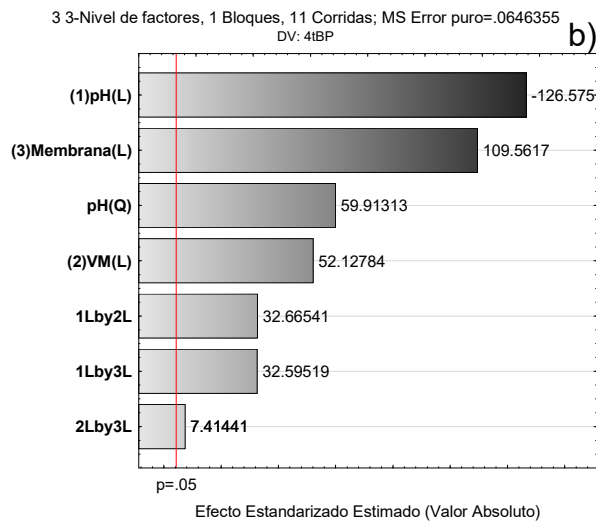
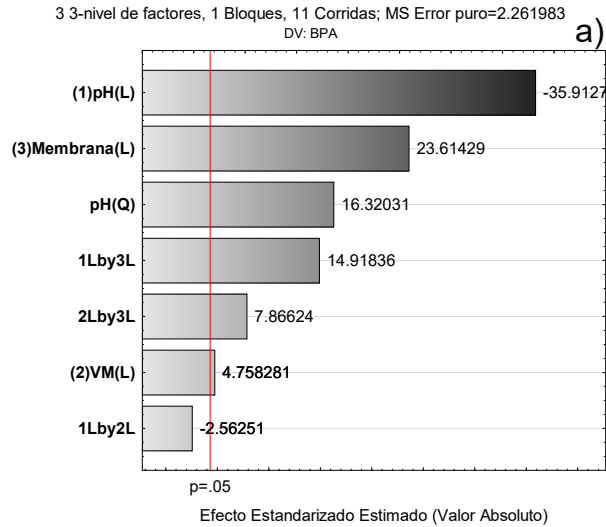


Figura 25. Gráficos de Pareto para efectos estandarizados; a) gráfico de BPA, b) gráfico de 4tBP.

El pH es el factor que más efecto tiene sobre la respuesta de ambos analitos cuando el pH es disminuido hacia niveles bajos se favorece la respuesta. El tipo de membrana presentó un efecto positivo hacia membranas apolares favoreciendo las interacciones con los anillos aromáticos. El volumen de muestra a preconcentrar para BPA y 4tBP presenta mayor efecto hacia volúmenes grandes. Sin embargo, es el factor que menos

efecto tiene sobre la respuesta, posiblemente es debido a que aún no se presenta la ruptura de la membrana en los volúmenes estudiados.

En cuanto a las interacciones entre los factores la interacción entre el pH y la membrana fue significativa con un efecto positivo en ambos casos para 4tBP y BPA, teniendo un mayor efecto en este último, esto nos sugiere que al modificar el pH en el rango evaluado la eficiencia de la membrana se modifica. Otro efecto significativo para BPA y 4tBP es la interacción entre el volumen de muestra y la membrana, este efecto es de importancia debido a que las membranas presentan un volumen en el cual se saturan y dejan de retener al analito de interés, se conoce como volumen de ruptura. Por lo anterior la capacidad de retención de la membrana se ve directamente afectado por el volumen de muestra que se hace pasar a través de ésta.

Para obtener la mejor condición de cada factor y maximizar la respuesta se obtuvieron las gráficas de superficie de respuesta.

En las gráficas de superficie de respuesta “pH de muestra vs membrana” (**Figura 26**) se puede observar como el valor de la respuesta máxima se encuentra hacia la membrana codificada como 1 (SDB-RPS), es en esta membrana donde se favorecen las interacciones electrostáticas con los anillos aromáticos de los analitos, por lo tanto fue la seleccionada.

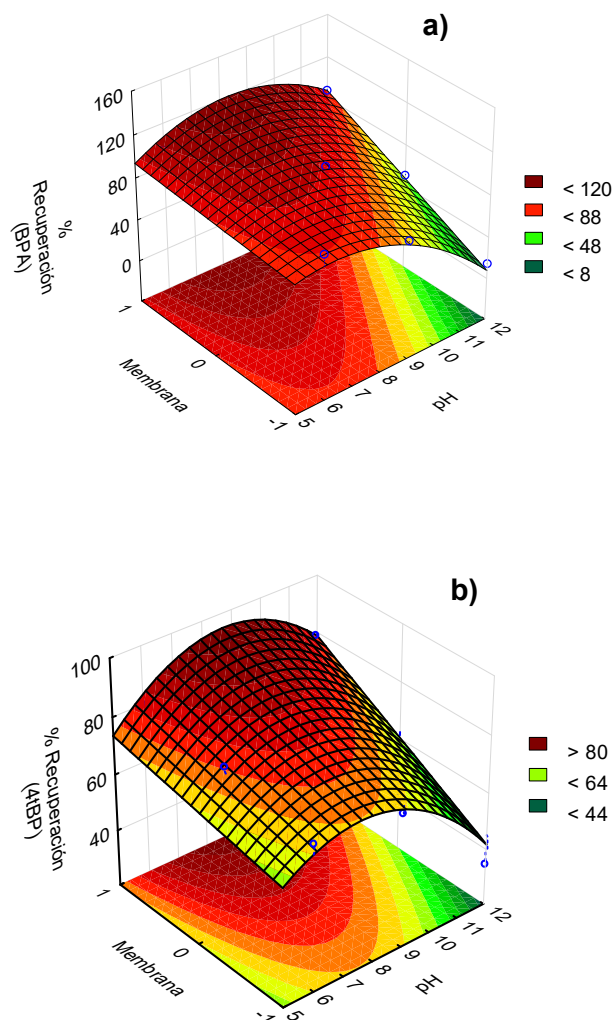


Figura 26. Gráficas de superficie de respuesta “pH de muestra vs membrana” para a) BPA y b) 4tBP, valor de VM estándar en 15 mL.

La respuesta se ve favorecida hacia pH intermedios entre 6 y 9 para BPA y 7 y 10 para 4tBP, estos mismos rangos de pH se presentan en la zona máxima de la **Figura 27**, “pH de muestra vs volumen de muestra”, donde como valor fijo se seleccionó la membrana codificada como 1 (SDB-RPS). La disminución en la eficiencia de la membrana a valores altos de pH se explica con base en el pKa de los analitos, para BPA es de 9.6 mientras que para 4tBP es de 10.2 (**sección 2.1**).

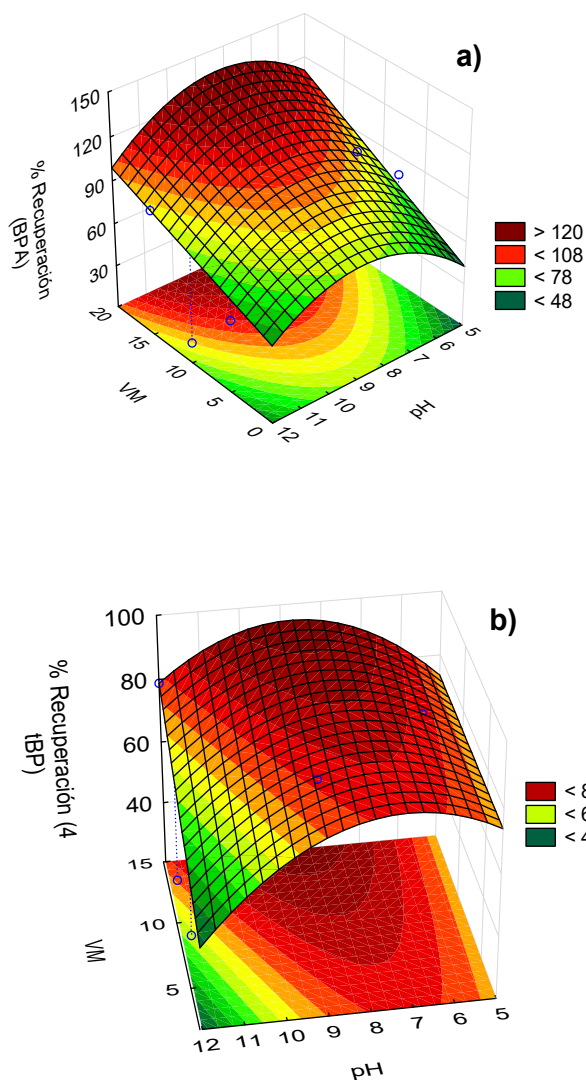


Figura 27. Gráficas de superficie de respuesta “volumen de muestra (VM) vs pH de solución” para a) BPA y b) 4tBP, valor de Membrana en 1 (SDB-RPS).

Cuando el pH se encuentra en 9.0, los grupos -OH de los fenoles del BPA comienzan a desprotonarse generando repulsión entre los grupos funcionales apolares de la membrana y el BPA cargado negativamente. Por lo anterior la membrana SDB-RPS comienza a perder capacidad de preconcentración del analito después de pH de 9. En

tanto que para el 4tBP el efecto mencionado anteriormente ocurre después de un pH de 10.

Por otro lado cuando se tiene un pH por debajo de 6, con base en las **Figuras 27 y 28** se observa pérdida en la recuperación de los analitos posiblemente por el efecto ácido que pudiese dañar la membrana. Sin embargo, no se tiene información suficiente para descartar esta posibilidad debido a que no fueron evaluados a los niveles de pH menores a 6. Finalmente se decidió realizar la preconcentración de los analitos a pH neutro (7), ya que se encuentra en el rango de pH del agua residual urbana (6 a 9) [58], y en las muestras recolectadas (7.6 a 7.1).

En la **Figura 28**, “Volumen de muestra vs membrana”, se presenta la zona máxima de cada membrana donde se obtiene su volumen de ruptura. La membrana codificada como -1 (C-18) presenta su máxima respuesta al emplear un volumen de muestra entre 1 y 5 mL; después de 5 mL comienza a perder eficiencia, siendo este volumen su volumen de ruptura. La membrana codificada como 0 (SDB-XC) no presenta un decaimiento en su porcentaje de recuperación hasta 15 mL de muestra. La membrana seleccionada previamente, codificada como 1 (SDB-RPS), presenta un incremento en la recuperación conforme se incrementa el volumen de muestra a preconcentrar. Por lo anterior, se seleccionó un volumen de muestra de 15 mL.

Hasta un volumen de muestra de 15 mL, las membranas SDBP-XC y SDB-RPS aún no presentan pérdidas en el porcentaje de recuperación de BPA y 4tBP, ya sea por saturación de la membrana (ruptura) o en las etapas de carga y descarga de grandes volúmenes de muestra. Por lo tanto, se puede decir que el volumen de ruptura de estas membranas se encuentra empleando volúmenes mayores de preconcentración (> 15 mL), fuera del rango evaluado en el diseño de experimentos de este trabajo.

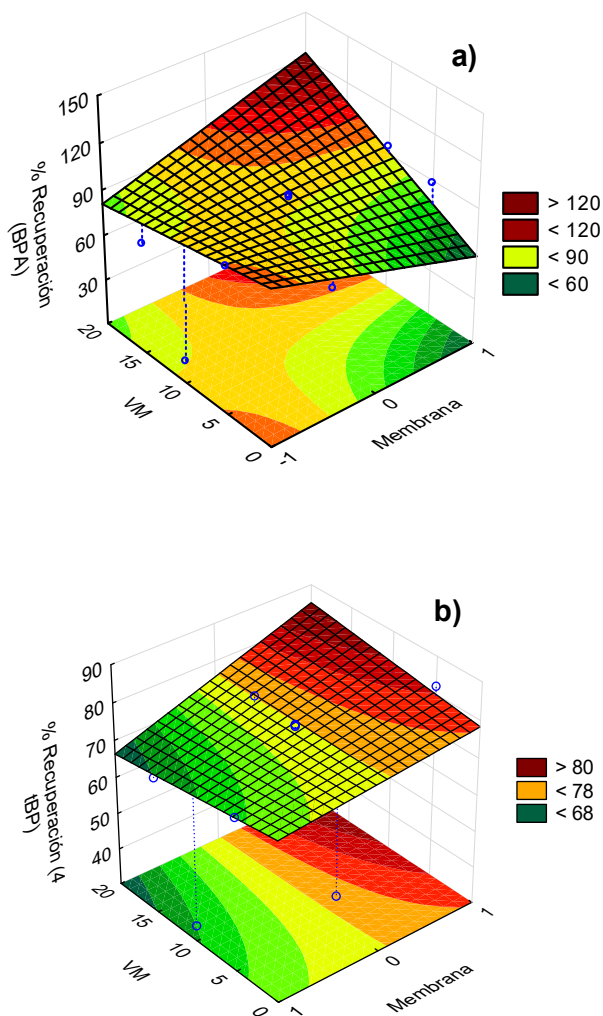


Figura 28. Gráficas de superficie de respuesta “volumen de muestra (VM) vs membrana” para a) BPA y b) 4tBP, valor de pH en 7.

Una vez seleccionadas las condiciones de preconcentración se simuló la respuesta usando el perfil de deseabilidad del software Statistica, arrojando valores de recuperación para BPA de 107.4 % y para 4tBP de 83.4 % (**Tabla 17**). El experimento se realizó por triplicado y se promedió para comparar los resultados experimentales

contra los predichos, obteniendo porcentajes de error relativo del 3.6 y 7.3 % para 4tBP y BPA, respectivamente, lo que indica que el modelo se ajusta adecuadamente.

Tabla 17. Análisis de perfil de deseabilidad recuperación predicha vs experimental.

	Recuperación predicha (%)	Recuperación experimental (%; n=3)	Error Relativo (%)
BPA	107.4	99.5 ± 2.3	7.32
4tBP	83.4	86.4 ± 4.0	3.58

Una vez establecidas las condiciones de preconcentración a través del modelo aplicado, se optó por incrementar el volumen de muestra en la preconcentración de los analitos y así obtener el volumen de ruptura de la membrana SDB-RPS. Al incrementar el volumen de muestra en la preconcentración de los analitos se incrementa el factor de preconcentración y por ende se mejora el LOD del método propuesto. Se evaluaron volúmenes de muestra entre 15 mL (definido por el diseño de experimentos) a 40 mL. Como respuesta se usó el porcentaje de recuperación (%R) de BPA y 4tBP.

En la **Figura 29**, se muestra como el %R se mantiene en los valores óptimos aun y cuando el volumen se incrementa hasta 30 mL a partir de aquí en un volumen de 35 mL el BPA empieza a decaer ligeramente su %R, mientras que el 4tBP decae hasta un volumen de 40 mL, el cual es el punto máximo de retención para ambos analitos ya que a partir de aquí la membrana supera su capacidad para su retención. Por lo anterior se decidió trabajar con un volumen de muestra de 30 mL, considerando que un mayor volumen incrementa el tiempo de análisis y se tiene pérdida en la recuperación de los analitos.

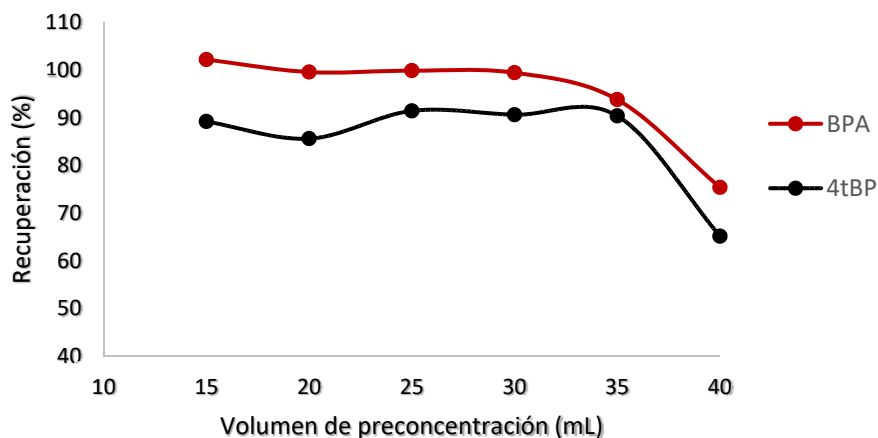


Figura 29. Efecto del volumen de preconcentración de BPA y 4tBP de la membrana SDB-RPS.

4.3.2 Obtención de los parámetros analíticos del método SPE-MSFIA-HPLC-UV

Una vez comprobado que la preconcentración del BPA y 4tBP se ajustan al modelo planteado, y que se obtuvieron las mejores condiciones de análisis se prosiguió a obtener los parámetros analíticos del método mediante curvas de calibración para cada analito, para mayor detalle ver el **Anexo 2**.

Realizando la correlación cuadrática de los datos de concentración vs área del pico cromatográfico, se obtuvieron los coeficientes de determinación para BPA y 4tBP los cuales se muestran en la **Tabla 18**, estos coeficientes son cercanos a 1, por lo tanto existe linealidad para cada analito en el rango de 5 a 80 $\mu\text{g L}^{-1}$. Aplicando las ecuaciones (1) y (2) de la **sección 3.2**, se obtuvieron los LOD de los analitos los cuales son de 1.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para BPA y 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para 4tBP, estos LOD son adecuados para lograr detectar ambos contaminantes en agua residual en base a concentraciones descritas de estos contaminantes [12,14,15,32]. Bajo estas condiciones, se calcularon los factores de enriquecimiento (FE) que se obtienen a partir de la relación de las pendientes de las curvas de calibración para las metodologías sin SPE y con SPE. Los valores obtenidos para los FE fueron 66.3 y 58.3 para BPA y 4tBP, los cuales son

superiores a los reportados por autores como Reddy *et al.* para BPA (FE: 44.1) empleando metodologías en batch [33].

Tabla 18. Parámetros analíticos obtenidos de la curva de calibración utilizando el sistema SPE-MSFIA-HPLC-UV.

Analito	BPA	4tBP
Rango de trabajo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5 – 80	5 – 80
Ecuación de la recta	$y = 0.0122x + 0.0231$	$y = 0.0084x + 0.0184$
R^2	0.9964	0.9952
LOD* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.3	3.0
LOQ* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4.0	0.26
Factor de enriquecimiento	66.3	58.3
Recuperación (%) (n=4)	102.1 ^a	93.7 ^a
	103.0 ^b	103.5 ^b
Repetibilidad %RSD (n=4)	4.8 ^a	7.4 ^a
	4.9 ^b	3.8 ^b
Reproducibilidad %RSD (n=3)	3.4 ^a	9.4 ^a
	2.5 ^b	1.7 ^b

*Obtenido con 6 réplicas en el estándar más bajo; ^a nivel: 5 $\mu\text{g L}^{-1}$; ^b nivel: 60 $\mu\text{g L}^{-1}$

Una vez obtenidos los parámetros analíticos del método se evaluó su repetibilidad y reproducibilidad en dos niveles de concentración (5 y 60 $\mu\text{g L}^{-1}$). El BPA en condiciones de repetibilidad el método presentó un %RSD de 4.8 y 4.9 en los niveles evaluados, dado el rango de concentración evaluado en este trabajo, estos valores son aceptables para el método, del mismo modo, para 4tBP el método presentó %RSD de 3.4 y 2.5 %

en los nivel evaluados, siendo valores aceptables en comparación con las referencias [13,16,28,32].

La reproducibilidad del método se evaluó con mediciones en tres días diferentes obteniendo resultados por debajo del 10 % de RSD para BPA y 4tBP, se consideran estos valores como aceptables dado el nivel de concentración y complejidad del sistema de determinación. En cuanto a la exactitud del método se calculó mediante el porcentaje de recuperación del analito en los dos niveles de concentración 5 y 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ obteniendo porcentajes para BPA en 102.1 y 103.0 % y para 4tBP en 93.7 y 103.5 %, por lo que el método se considera exacto para ambos analitos. La metodología permite emplear membranas de 1 cm de diámetro con un peso de 24 mg, para la preconcentración de volúmenes de muestra de hasta 30 mL de muestra con una frecuencia de análisis de 40 min en la etapa de preconcentración y 48 min hasta la detección de los analitos. La membrana tiene una reusabilidad de dos ciclos, debido a la reducción del tamaño y cantidad de la membrana, sin embargo se debe considerar que de una membrana comercial se obtienen 9 membranas para la preconcentración.

4.4 Determinación de BPA y 4tBP en agua residual por SPE-HPLC-UV

En la **Figura 30** se muestran los cromatogramas del agua influente de ambas PTAR, obtenidos por la metodología SPE-MSFIA-HPLC-UV, en ambos cromatogramas se observa la presencia de dos señales en los tiempos de retención correspondiente a BPA y 4tBP. Para confirmar que las dos señales presentes en los cromatogramas son correspondientes a los analitos de interés BPA y 4tBP, se realizó la fortificación de las muestras con un estándar de 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.

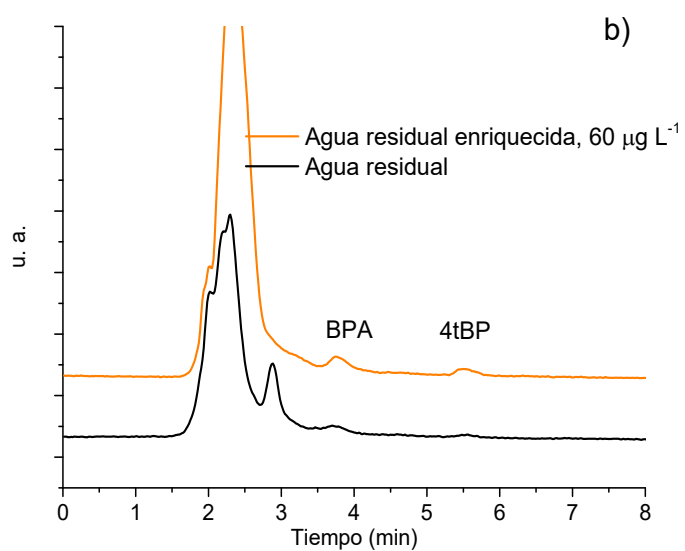
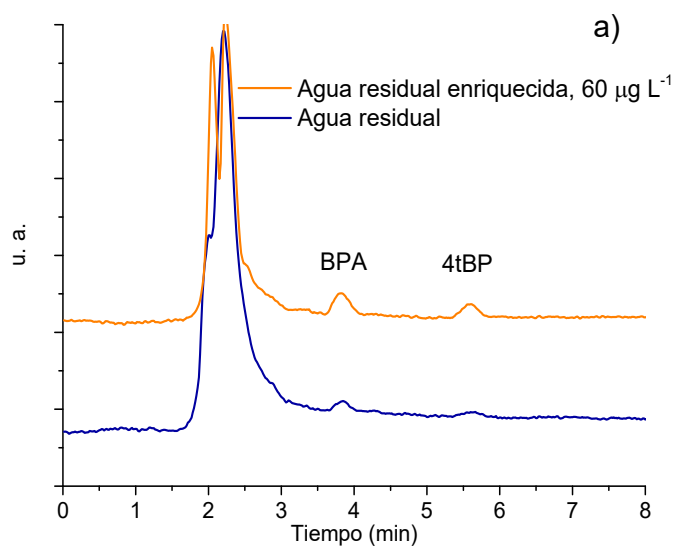


Figura 30. Cromatogramas del agua influente con y sin enriquecer de las PTAR, a) Planta 1, b) Planta 2; agua enriquecida con BPA y 4tBP 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ (c/u).

Al comparar la señal de la muestra enriquecida contra la muestra real, se observa un incremento en la intensidad de las señales, este procedimiento se realizó tanto en el agua residual influente como en el agua de las siguientes etapas de tratamiento de

ambas PTAR, con esto se confirma la presencia de BPA y 4tBP en las muestras, así como la selectividad del método al no tener interferencias que dificulten la cuantificación de ambas señales en la matriz de PTAR.

Una vez que se confirmó la presencia de estos contaminantes (BPA y 4tBP) se prosiguió a cuantificarlos empleando la metodología establecida. En la **Tabla 19** se presentan los resultados obtenidos en cada una de las etapas de cada PTAR. En ambas PTAR se cuantificó BPA y 4tBP en el influente en concentraciones de 5.85 a 21.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Estas concentraciones son menores que lo reportado por Reddy *et al.* [33] quienes logran la determinación de estos contaminantes en agua influente de dos PTAR en concentraciones de 12 a 37 $\mu\text{g L}^{-1}$ empleando cromatografía de gases con detección de espectrometría de masas.

Por otra parte, se encontró la presencia de 4tBP en la salida del reactor biológico de la Planta 1 a una concentración de 4.9 $\mu\text{g L}^{-1}$, esta evidencia nos confirma que el tratamiento biológico no es suficiente para eliminar este tipo de contaminante recalcitrante que a largo plazo puede convertirse en un problema ambiental. En las siguientes etapas del tratamiento no se identificó ninguno de los analitos de estudio, posiblemente por su adsorción sobre la materia orgánica o biomasa inactiva. Otro factor a tomar en cuenta es el tiempo de residencia hidráulico de la PTAR, el cual es de aproximadamente 12 h, esto nos indica que la concentración de BPA y 4tBP encontrada en el agua influente tarda aproximadamente 12 h en salir de la PTAR; por lo tanto, las muestras puntuales tomadas en los siguientes tratamientos son provenientes de otro tipo de descargas, esto incluye la muestra en la salida del reactor biológico (RB) donde se encontró 4tBP. Para tener mayor certeza de la ausencia de los contaminantes se recomienda realizar un muestreo con mayor frecuencia en un periodo de 12 a 24 h, que permita dar seguimiento a los analitos a través de la PTAR.

Tabla 19. Concentraciones de BPA y 4tBP encontrado en el agua residual y porcentajes de recuperación.

Planta de Tratamiento	Etapa de la PTAR	BPA		4tBP	
		Encontrado ($\mu\text{g/L}$) ^a	Recuperación (%) ^{ab}	Encontrado ($\mu\text{g/L}$) ^a	Recuperación (%) ^{ab}
Planta 1	Influente	16.6 \pm 0.4	78.7 \pm 3.3	14.4 \pm 0.5	75.5 \pm 3.6
	Reactor biológico	< LOD	93.5 \pm 1.9	4.90 \pm 0.4	88.6 \pm 1.7
	Clarificador secundario	< LOD	91.9 \pm 0.1	< LOD	94.7 \pm 2.2
	Efluente	< LOD	97.6 \pm 2.4	< LOD	84.3 \pm 2.1
Planta 2	Influente	5.90 \pm 0.3	74.8 \pm 4.5	21.5 \pm 3.2	72.2 \pm 4.8
	Clarificador secundario	< LOD	99.8 \pm 4.9	< LOD	97.4 \pm 0.1
	Efluente	< LOD	96.6 \pm 3.8	< LOD	92.8 \pm 1.0

^a n = 3 réplicas ^b Enriquecido con 60 $\mu\text{g L}^{-1}$

Para evaluar el efecto de la matriz en la preconcentración de cada analito, se siguió el procedimiento descrito en la **sección 3.5**. Se obtuvieron diferencias en el porcentaje de recuperación dependiendo de la matriz empleada. El agua influente del proceso de tratamiento presentó %R del 72.2 a 78.7 % debido a la presencia de material orgánico y sólidos suspendidos, los cuales afectan el proceso de preconcentración. En las siguientes etapas, en donde el grado total de contaminación fue menor y por ende menor grado de interferencias, se obtuvieron porcentajes de recuperación entre 84.3 a 97.6 % para BPA y 4tBP, estos valores son comparables con lo reportado por otros autores en este tipo de matriz [16,31,32].

En la **Tabla 20** se muestra la comparación del trabajo con respecto a lo reportado en literatura. Se observa como la repetibilidad y reproducibilidad son comparables con otros métodos que emplean la cromatografía de gases con detección de masas.

Tabla 20. Comparación de los resultados obtenidos con la metodología empleada con respecto a otros trabajos.

Autor (año)	Salazar, <i>et al.</i> (2017) [28]	Parmova, <i>et al.</i> (2017)[32]	Shobi <i>et al.</i> (2017)[16]	Kumar <i>et al.</i> (2015) [31]	Reddy <i>et al.</i> (2015) [33]	Este trabajo*
Analitos	Ftalatos	BPA	BPA	Butilfenoles	BPA, 4tBP y Parabenos	BPA y 4tBP
Método	SPE-MSFIA-HPLC-UV	SPE-HPLC-FLD	DSPE, HPLC-UV	FPSE, HPLC-UV	UA, DLLME, CG-MS	SPE-HPLC-UV
Adsorbente	C-18 membrana	Nano fibras de Nylon 6 (40 mg)	NP de surfactante (100 mg)	Celulosa poli-THF (5g)	Acetona, cloroformo (800 mL)	SDB-RPS (24 mg)
LOD (mg L⁻¹)	0.7 – 2.4	0.6	0.5	0.2	0.006 – 0.02	1.0 - 1.3
Repetibilidad ^a	1.8 – 4	0.9 – 3.2	6.5 – 7.5	1.2	2.8 – 4.5	2.5 – 4.9
Reproducibilidad ^a	-	1.4 – 6.5	6.8 – 7.8	1.4	5.1 – 8.1	1.7 – 9.4
Factor de enriquecimiento	50.8 – 67.4	-	-	14.8	44.7	58.3 – 66.3
Matriz	Agua embotellada	Agua de rio	Influente de PTAR	Efluente de PTAR	Influente de PTAR	Agua de PTAR
Recuperación (%)	80 - 113	99.9 – 102.5	92 - 93	91.6	82.7 – 94.2	72.2 - 97
Encontrado (mg L⁻¹)	2.9 – 82	2.28	1.5	ND	12 – 37	4.9 – 21.5

^a %RSD, ND: no detectado. **Nomenclatura:** NP- Nanopartículas, FLD- detector de fluorescencia, DSPE- extracción en fase sólida dispersiva, UA- Asistido por ultrasonido, DLLME- microextracción dispersiva líquido-líquido.

La metodología SPE-MSFIA-HPLC-UV alcanzan factores de enriquecimiento mayores a lo reportado por Kummar, *et al.* [31] y Reddy, *et al.* [33] este último empleando solventes para extracción. En el mismo contexto los LOD del sistema son similares a los obtenidos por metodologías en batch empleando cartuchos para volúmenes mayores de preconcentración y mayor cantidad de adsorbente.

4.5 Caracterización de los catalizadores Al-TiO₂ y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de BPA y 4tBP

En esta sección se discuten los resultados de caracterización de los catalizadores Al-TiO₂ sintetizados vía sol-gel asistido por microondas así como de la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales Al-TiO₂ en la degradación de los contaminantes BPA y 4tBP.

En la **Tabla 21**, se resumen los resultados de las diferentes caracterizaciones empleadas de todos los materiales obtenidos.

Tabla 21. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores TiO₂ y Al-TiO₂

Catalizador	Tamaños de partícula (nm) ^a	Tamaño de cristalito ^b	Distancia interplanar (nm) ^c	E _g (eV) ^d	Área superficial (m ² g ⁻¹) ^e	Diámetro de poro (nm) ^f	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹) ^g	Aluminio incorporado (wt%) [*]
TiO ₂	20 – 40	27.1	0.36	3.2	76.3	7.18	0.14	n/a
Al-TiO ₂ 0.05	20 – 30	26.2	0.33	3.1	78.7	7.21	0.14	0.075 ± 0.004
Al-TiO ₂ 0.275	10 – 30	19.8	0.25	3.2	96.4	7.29	0.20	0.306 ± 0.048
Al-TiO ₂ 0.5	8 – 20	17.5	0.22	3.2	133.6	7.34	0.26	0.471 ± 0.022

^a Estimados mediante SEM y TEM; ^b Obtenido mediante la ecuación de Scherrer (5); ^c Obtenida mediante transformada de Fourier en HR-TEM; ^d Obtenida de la interpolación de los bordes de absorción en Figura 37; ^e Obtenida mediante método BET; ^f Obtenido mediante análisis BHJ; ^g Obtenido mediante método BHJ; * n=4

4.5.1 Caracterización del material Al-TiO₂

a) Microscopia electrónica de barrido

La caracterización morfológica de los catalizadores Al-TiO₂ se realizó mediante microscopia electrónica de barrido.

Como se observa en la **Figura 31 a), b), c) y d)**, los materiales presentan una morfología esférica atribuida al método de síntesis empleado [23] y con formación de aglomerados. Esta aglomeración se ha reportado que es producida por las interacciones de Van der Waals que se dan a nivel de la superficie del material [59].

No se encontró gran diferencia entre el tamaño de partícula de los diferentes catalizadores con 0.05 y 0.275 wt % de aluminio incorporado con respecto al TiO₂, el cual presenta tamaños de partícula de aproximadamente 20 a 40 nm. Sin embargo, se observa una ligera disminución del tamaño de partícula y mayor uniformidad en la forma de partícula conforme se incrementa el porcentaje de aluminio en el catalizador, alcanzando tamaños de hasta 10 nm cuando el porcentaje de Al incorporado en el TiO₂ fue 0.5 % (**Figura 31 d**).

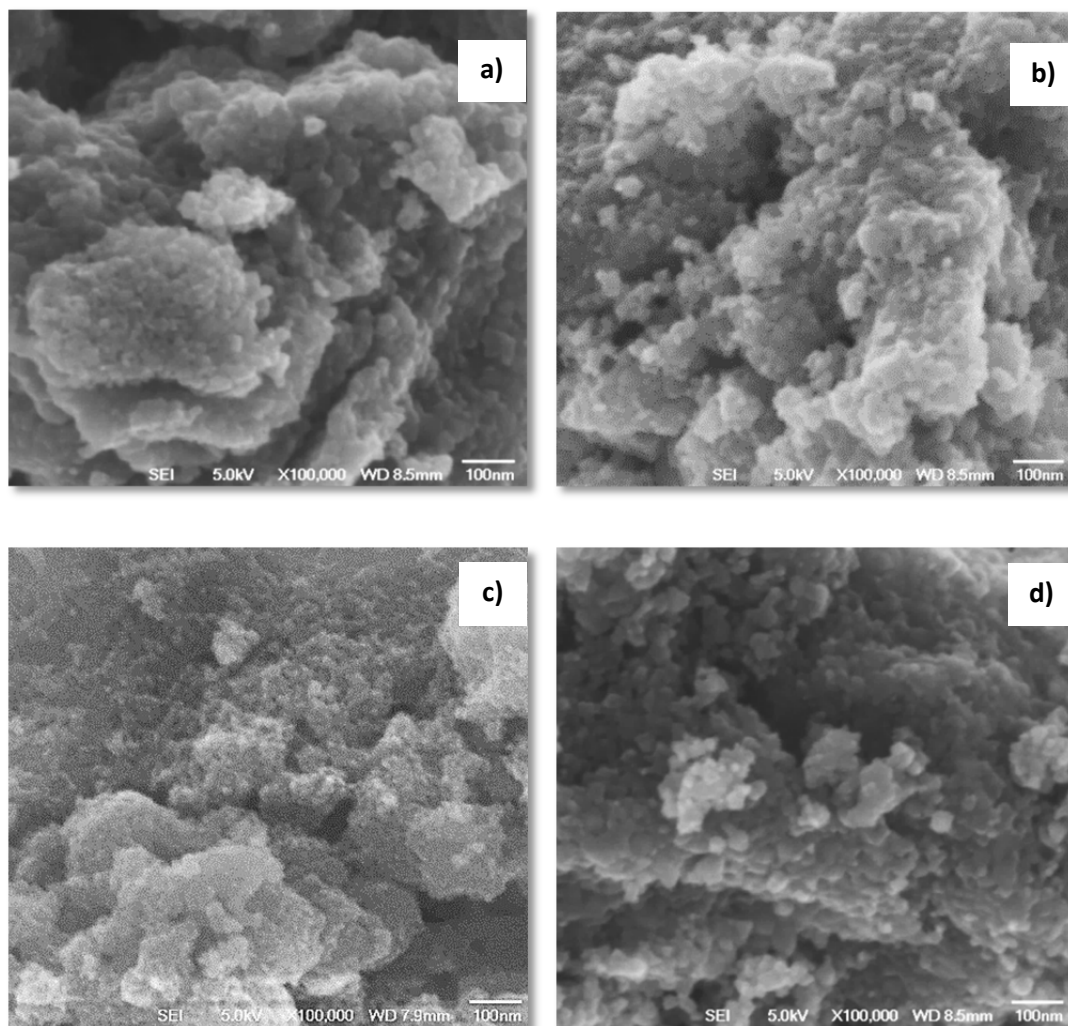


Figura 31. Micrografías de los catalizadores a) TiO_2 b) Al-TiO_2 0.05, c) Al-TiO_2 0.275, d) Al-TiO_2 0.5% obtenidas a un aumento de x100,000.

Este efecto ya se ha reportado antes por Murashkina *et al.* en 2015, ellos sugieren que la presencia de aluminio como agente dopante en la estructura del TiO_2 limita el crecimiento de partícula [35]. Al tener un menor tamaño de partícula se espera que se vea incrementada el área superficial específica del material permitiendo una mayor área de contacto con el contaminante.

b) Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

La técnica HR-TEM, permitió dilucidar y corroborar el tamaño de cristal del material, así como su forma esférica y grado de aglomeración que presenta el material. En la

Figura 32 se presentan las micrográficas obtenidas para los diferentes materiales donde se observa que el TiO_2 sin modificar presenta tamaños de partícula entre 20 y 45 nm. A una mayor porcentaje de incorporación de aluminio el tamaño del partícula disminuye ligeramente, hasta alcanzar un tamaño promedio de 8 a 20 nm para el material con 0.5 % de aluminio incorporado.

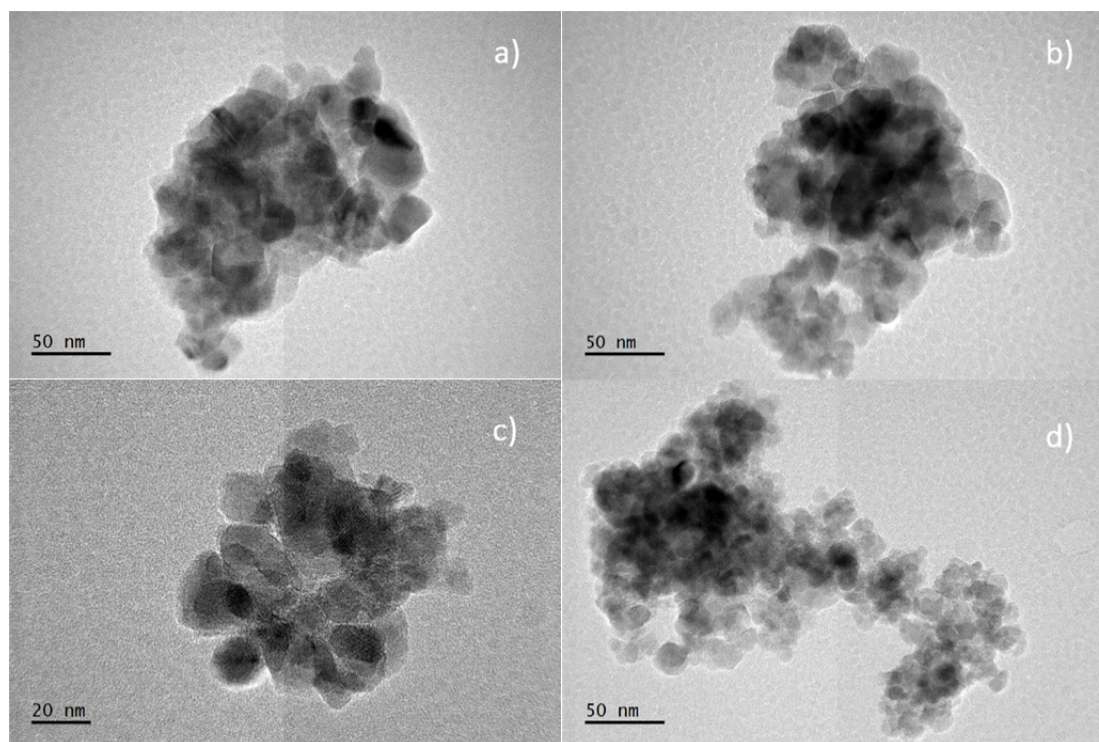


Figura 32. Micrográficas HR-TEM para los materiales de a) TiO_2 , b) Al-TiO_2 0.05, c) Al-TiO_2 0.275 y d) Al-TiO_2 0.5.

Se aplicó la función transformada de Fourier (FTF), **Figura 33**, para obtener el patrón cristalino del material, así como la distancia interplanar. El TiO_2 sin modificar presenta una distancia interplanar de 0.36 nm, mientras que en el material modificado Al-TiO_2 0.05 este parámetro disminuye ligeramente a 0.33 nm. Al incorporar más aluminio en el TiO_2 la distancia interplanar sigue disminuyendo, obteniendo una distancia de 0.25 nm para Al-TiO_2 0.275 y de 0.22 nm para el material Al-TiO_2 0.5 (**Tabla 21**). Esta disminución puede estar relacionada a la incorporación del aluminio de manera sustitucional el cual produce un cambio en los parámetros de red del TiO_2 , ya que el radio iónico del Al^{3+} es ligeramente menor al del Ti^{4+} (0.053 nm y 0.061 nm, respectivamente) [62].

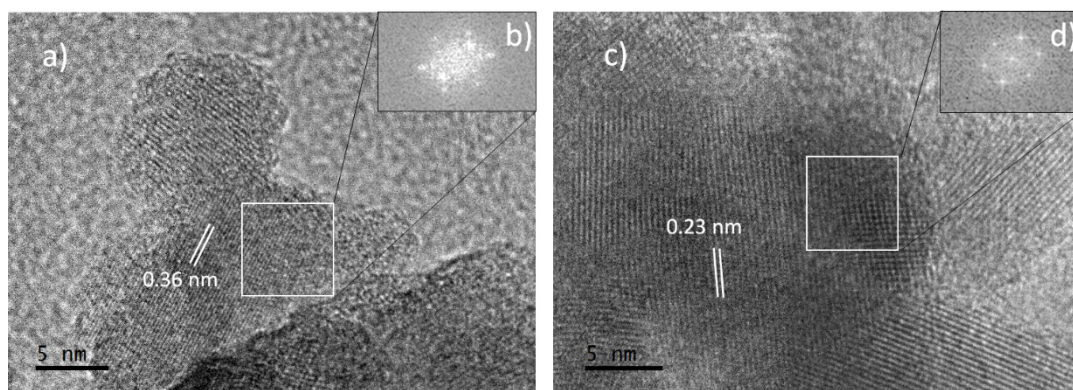


Figura 33. Imágenes HR-TEM de a) TiO_2 , b) patrón cristalino del TiO_2 , c) Al-TiO_2 0.5, d) patrón cristalino del Al-TiO_2 0.5.

c) Determinación del porcentaje de aluminio incorporado en los catalizadores Al-TiO_2 por MP-AES.

La cuantificación de Al en los catalizadores Al-TiO_2 se realizó con base a la metodología descrita en la sección 3.6 mediante la técnica de MP-AES empleando las curvas de calibración a las longitudes de onda 394.4 y 496.1 nm (**anexo 2**).

El rango lineal fue de 0.06 a 1 mg L⁻¹. Aplicando la regresión lineal se obtuvieron las ecuaciones de la recta (ver **anexo 2**) con coeficientes de determinación de 0.9968 y 0.9982 que indican una linealidad aceptable.

Obtenidos los parámetros analíticos del método se prosiguió a determinar el contenido de aluminio en las muestras de los catalizadores digeridos (sección 3.6). En la **Tabla 21** se muestran los porcentajes de aluminio teórico incorporado contra el experimental cuantificado por MP-AES.

Para el material Al-TiO₂ 0.05 % se obtuvo un porcentaje de incorporación del 0.075 ± 0.004 % siendo más alto que el teórico, posiblemente por un error analítico al trabajar con bajas concentraciones de aluminio. En los materiales Al-TiO₂ 0.275 % y Al-TiO₂ 0.5 los porcentajes de incorporación del aluminio fueron aceptables al encontrarse en el rango teórico. Por lo que se puede decir que al trabajar con el precursor de isopropóxido de aluminio se ve favorecida la reacción de hidrólisis en el crecimiento del cristal para la incorporación de aluminio en el catalizador de TiO₂ en los porcentajes entre 0.05 y 0.5 %.

d) Determinación de la Eg de los catalizadores Al-TiO₂ por Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.

Para obtener la energía de banda prohibida de los catalizadores sintetizados se empleó un espectrofotómetro UV-Vis con reflectancia difusa Evolution 300 PC (Nicolet) con una esfera de integración Praying Mantis; el material de referencia utilizado fue sulfato de bario, en un intervalo de 250-550 nm. Para calcular la energía de banda prohibida se empleó la función de Kubelka-Munk basada en la siguiente ecuación:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

Donde R es la reflectancia, en base a la literatura esta función es modificada en la forma $[F(R)hv]^{1/2}$ contra $h\nu$ para TiO_2 muestra una región lineal que satisface la siguiente ecuación:

$$[F(R)hv]^{1/2} = K(h\nu - E_g) \quad (5)$$

Donde E_g es la energía de banda prohibida, K es una constante para cada semiconductor y $h\nu$ es la energía del fotón [60]. Aplicando esta función modificada se obtuvieron los gráficos de absorción presentados en la **Figura 34**, posteriormente se realizó una interpolación del borde de absorción de cada gráfico para obtener la energía de banda prohibida de cada catalizador.

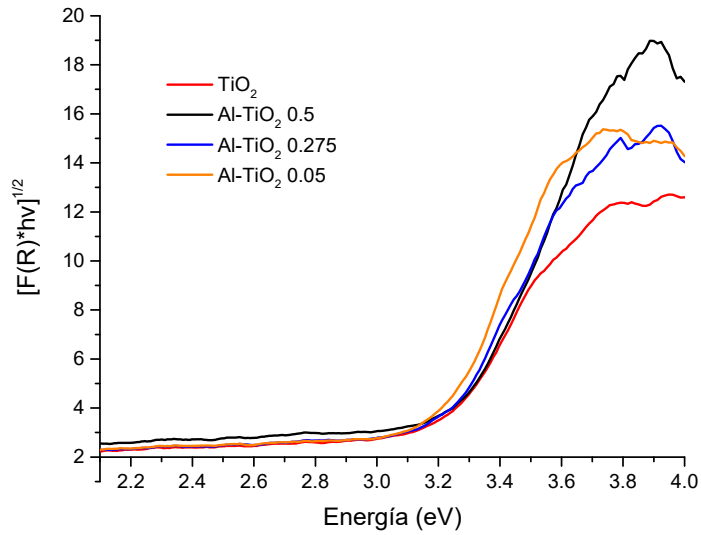


Figura 34. Gráfica de la función de Kubelka-Munk $[F(R)hv]^{1/2}$ vs energía (eV) para los catalizadores de Al-TiO_2 .

En la **Tabla 21** se muestran las energías de banda prohibida de los materiales donde se puede observar como no hay un cambio significativo en los valores de la E_g para los

materiales con 0.5 y 0.275% de aluminio incorporado con respecto al TiO_2 . En el material con porcentaje de incorporación del 0.05% existe una ligera disminución de la E_g a 3.1 eV. Murashkina *et al.* describen que bajos porcentajes de incorporación de aluminio (0.0 – 1.1 wt%) en el TiO_2 produce la sustitución de Ti^{4+} por Al^{3+} que originan un incremento de la energía de la banda de conducción, así como un desplazamiento del nivel más alto de la banda de valencia, de modo que se produce un estrechamiento de la energía de banda prohibida [35]. Recientemente Kotzamanidi *et al.* (2018) reportaron que el dopaje de TiO_2 con aluminio inducía un desplazamiento batocrómico decreciendo ligeramente la E_g del TiO_2 produciendo la absorción en la región del visible. El desplazamiento al rojo en la absorción del material se atribuye a la transferencia de carga entre los electrones “d” del dopante y la banda de conducción o valencia, considerada como una función compleja de la concentración del dopante [21].

Los materiales sintetizados se activan en la región del UV-A. Las energías de banda prohibida obtenidas sugieren que para activar a los catalizadores con 0.5 y 0.275 % de aluminio se necesita radiación con una longitud de onda igual o menor a 387.5 nm, mientras que para el catalizador con 0.05 % Al se necesita una longitud de onda de 400 nm. Por lo anterior, las pruebas de actividad fotocatalítica de los materiales se realizaron con radiación UV de 365 nm, sin embargo, se consideró comparar con radiación solar al ser una fuente de energía renovable, sustentable y su intensidad es mayor a una lámpara común de luz negra (UV).

e) Caracterización estructural por difracción de rayos X.

En los difractogramas de los catalizadores de TiO_2 modificado con aluminio, solo se encontraron las señales características de la fase cristalina anatasa (JCPDS card no. 21-1272). Con respecto al aluminio incorporado no se evidenció la presencia de alguna fase cristalina correspondiente al óxido de aluminio cristalino o amorfo.

Al comparar los diferentes difractogramas (**Figura 35**) se aprecia una disminución en la intensidad de los planos cristalinos de la fase anatasa del TiO_2 conforme se incrementa el porcentaje de aluminio incorporado.

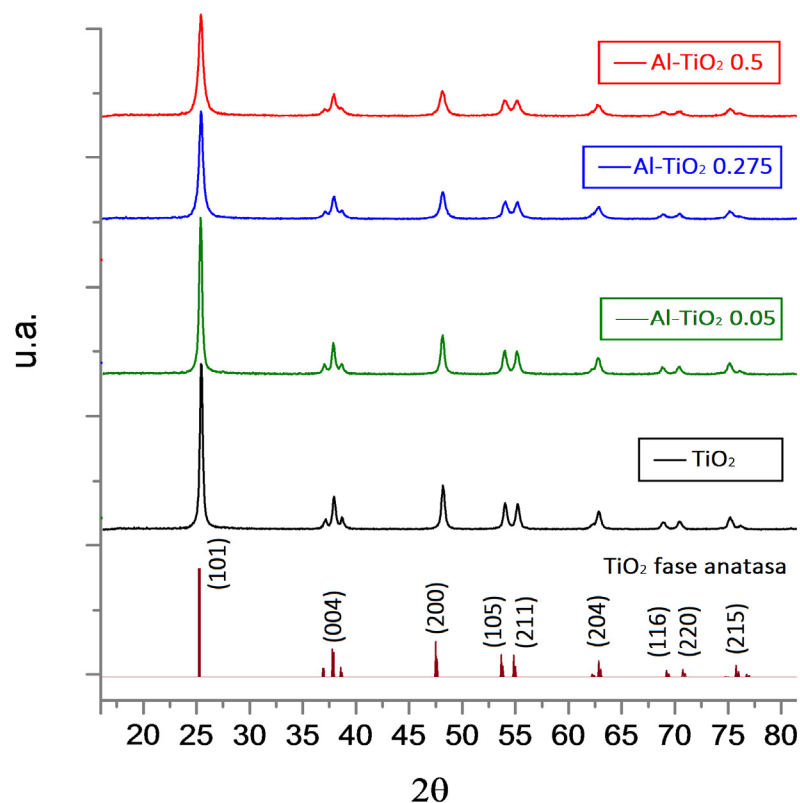


Figura 35. Difractogramas de los catalizadores de TiO_2 con diferente porcentaje de aluminio incorporado.

En el mismo contexto en la **Figura 36** se muestra un pequeño desplazamiento del plano cristalino (101) hacia un menor ángulo de reflexión 2θ para el material Al-TiO_2 0.05% con respecto al TiO_2 . En 2018 Kotzamanidi *et al.* describió que este desplazamiento se debe al ion Al^{3+} el cual puede sustituir al Ti^{4+} en la red cristalina del TiO_2 , provocando la deformación de los parámetros de celda, ya que el radio iónico del Al^{3+} es similar al del Ti^{4+} (0.053 nm y 0.061 nm, respectivamente) [21]; previo a este estudio en 2015 el trabajo realizado por Zhang *et al.* describió que el desplazamiento a menores ángulos 2θ estaba asociado a la disminución de los parámetros de celda del TiO_2 por la incorporación de manera sustitucional del Al^{3+} sobre el Ti^{4+} [62].

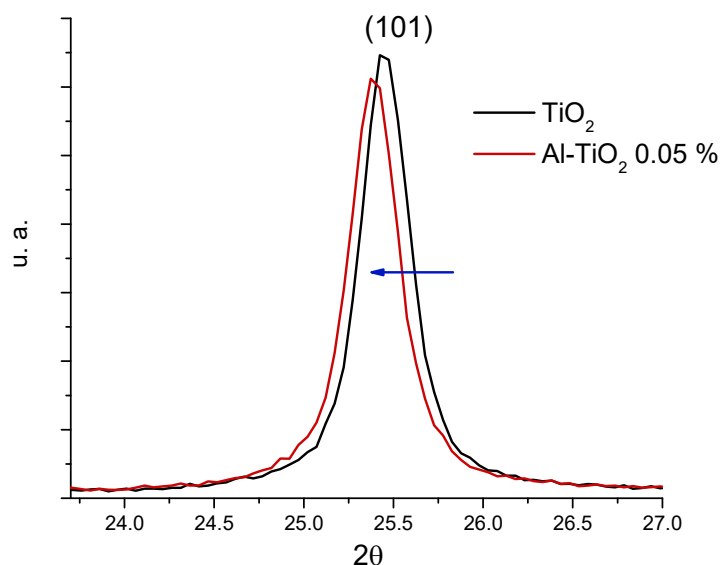


Figura 36. Desplazamiento del ángulo de difracción en el plano (101) del Al-TiO₂ 0.05 %.

Otro parámetro que se evaluó de DRX fue el tamaño de cristalito (**Tabla 21**), para esto se empleó la ecuación de Scherrer (**5**):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Donde “K” es una constante para el TiO₂ de 1, “D” es la dimensión cristalina media normal a los planos difractados, “λ” es la longitud de onda de los rayos x, “β” es el ancho del pico a la altura máxima media y “θ” es el ángulo de Bragg. El factor β se tomó de los dos planos cristalinos con mayor intensidad (101) y (200) del patrón de difracción.

Para el TiO₂ sin dopar el tamaño de cristalito fue de 27.1 nm. Al incrementar el porcentaje de aluminio en el catalizador, se observó que el tamaño de cristalito

disminuye de 26.2 nm hasta 17.5 nm. Este efecto es debido a que la incorporación de Al^{3+} en la red cristalina del TiO_2 produce la reducción de los parámetros de red al tener el aluminio un menor radio iónico que el titanio, lo que hace más compacto el cristal [21, 35, 62].

El tamaño de cristalito está relacionado con la capacidad de adsorción del material, es por esto que mientras más disminuye se espera que exista una mayor adsorción dado que se relaciona con el incremento del área superficial del material. Para confirmar esto se empleó la técnica de fisisorción de nitrógeno y mediante el método Brunauer–Emmett–Teller (BET) se logró estimar el área superficial de los materiales, resultados que se presentan más adelante.

f) Caracterización estructural por espectroscopia Raman

Con el propósito de confirmar la fase cristalina del TiO_2 se realizó el análisis estructural por espectroscopia Raman (**Figura 37**).

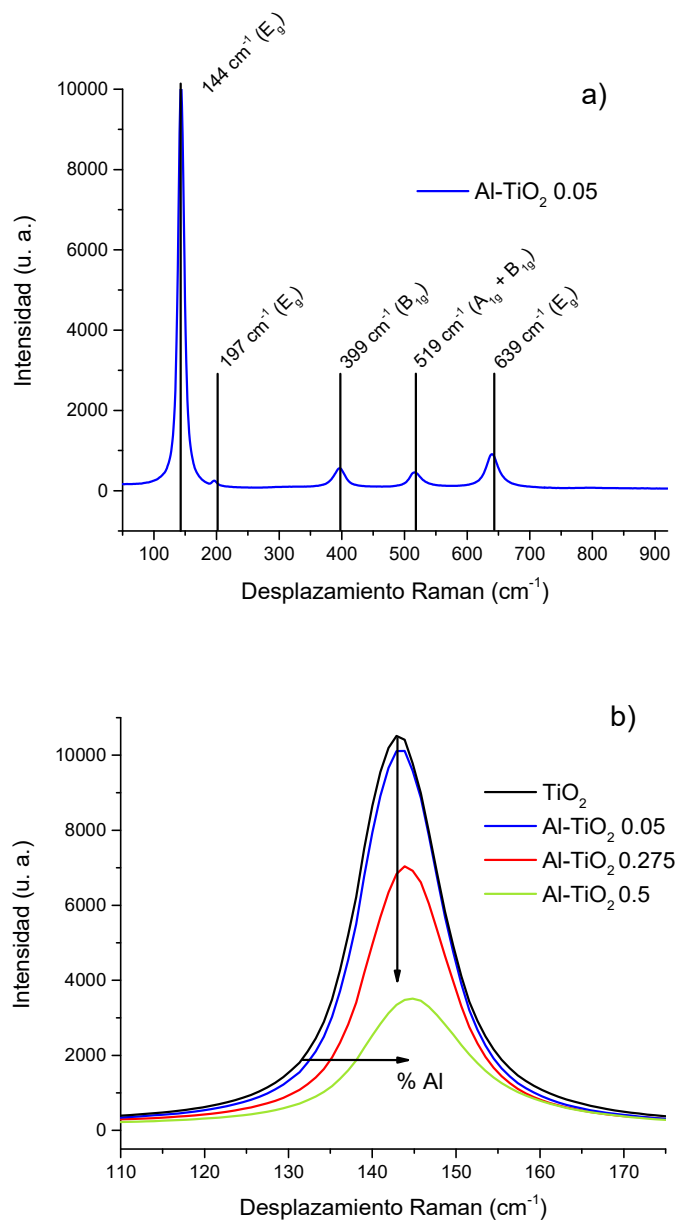


Figura 37. Espectro Raman de a) Al-TiO₂ 0.05 y b) desplazamiento en la señal a 144 cm⁻¹ con el incremento del % de Al incorporado.

En la **Figura 37 a)**, se muestran los modos activos de Raman para el material con 0.05 % de Al. La fase anatasa del TiO₂ presenta seis modos activos siendo el más característico en 144 (E_g) que corresponde a la vibración Ti-Ti en las cadenas

octaédricas, 197 (E_g), 399 (B_{1g}), 519 ($A_{1g} + B_{1g}$), y 639 cm^{-1} (E_g) [60]. No se encontraron los modos activos de Raman para el óxido de aluminio en 417 y 384 cm^{-1} como lo reporta Lee *et al.* [61].

En la **Figura 37 b)**, se presenta el efecto de la incorporación de aluminio en diferentes porcentajes con respecto al material de TiO_2 , donde se observa una disminución en la intensidad de la señal y un desplazamiento hacia número de onda mayores (desplazamiento batocrómico), este efecto ya ha sido reportado por Santos, *et al.* [60] y fue atribuido a la modificación con aluminio en la estructura del TiO_2 , con lo cual se distorsiona la red cristalina conforme se incrementa el contenido de aluminio incorporado de manera sustitucional en su estructura.

g) Caracterización estructural por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Con el objetivo de determinar la forma química en que el aluminio se incorpora en el TiO_2 se realizó la caracterización de los materiales por XPS. En la **Figura 38** se muestra el espectro XPS del catalizador Al-TiO_2 0.05, el cual mostró la mayor actividad fotocatalítica, en donde se observan las señales características del titanio $\text{Ti}2s$ y $\text{Ti}2p$ entre 400 y 600 eV, la señal para el oxígeno $1s$ entre 532 y 524 eV, en la zona por debajo de 900 eV señales características de los electrones Auger correspondientes al átomo de titanio, la señal del carbón adventicio en aproximadamente 300 eV y finalmente las señales de mayor interés características del aluminio en la región de baja energía $>200\text{ eV}$, $\text{Al}2s$ y $\text{Al}2p$.

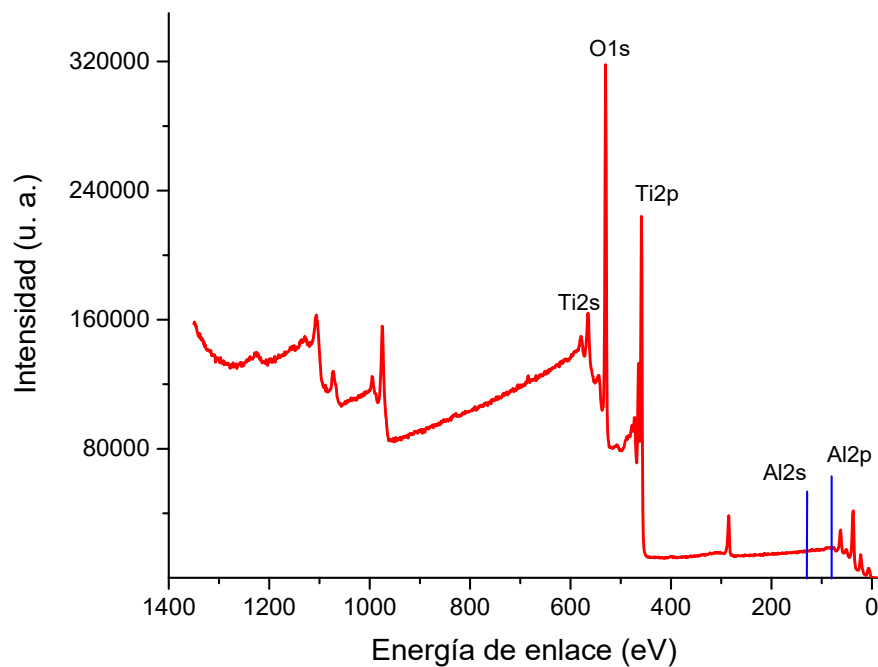


Figura 38. Espectro XPS full scan del material Al-TiO₂ 0.05.

Tomando como base el catalizador Al-TiO₂ 0.05 %, en la **Figura 39**, se observan las señales de los orbitales 2p en spin 1/2 y 3/2 para titanio en aproximadamente 464.2 y 458.5 eV respectivamente. Con base en los antecedentes si estas señales tienen una distancia entre si mayor a 4.7 eV indica que el titanio se encuentra en su forma Ti⁴⁺, por lo tanto podemos confirmar que en todos los catalizadores sintetizados el titanio se encuentra de esta manera [60,62].

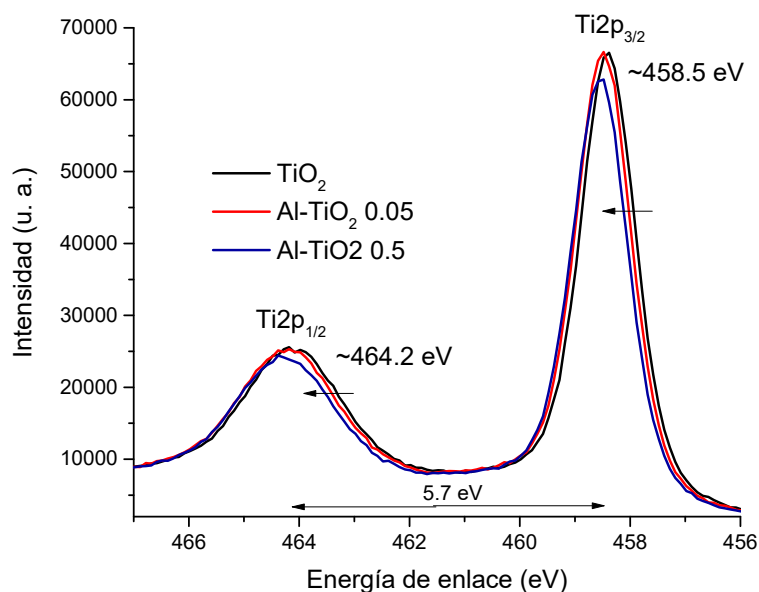


Figura 39. Señales de XPS para titanio para los materiales TiO_2 , Al-TiO_2 0.05 y Al-TiO_2 0.5.

Al realizar una comparación entre las señales XPS del catalizador de TiO_2 con respecto a la de los catalizadores Al-TiO_2 (**Figura 39**), se observa un ligero desplazamiento hacia energías de enlace mayores, esto es provocado por el cambio de electronegatividad en el enlace Ti-O-Ti por Al-O-Ti en la estructura cristalina del TiO_2 . El Al^{3+} presenta una electronegatividad de Pauling mayor a la del Ti^{4+} ($\text{Ti} = 1.54$, $\text{Al} = 1.61$); lo que sugeriría una sustitución del Al^{3+} por Ti^{4+} dando como resultado una mayor densidad electromagnética por parte del aluminio cambiando la energía de enlace [62].

Tomando como referencia el material Al-TiO_2 0.05 en la **Figura 40 c)**, se presenta la señal más importante correspondiente al aluminio $\text{Al}2p$, se realizó la deconvolución de esta señal encontrando tres señales, la primera en 74.4 eV que confirma la presencia del enlace Al-O-Ti por la sustitución del aluminio por Ti en la estructura cristalina del TiO_2 [63], esto es factible debido al radio iónico del aluminio (0.54 Å) el cual es menor al del titanio (0.61 Å) lo que permite su sustitución.

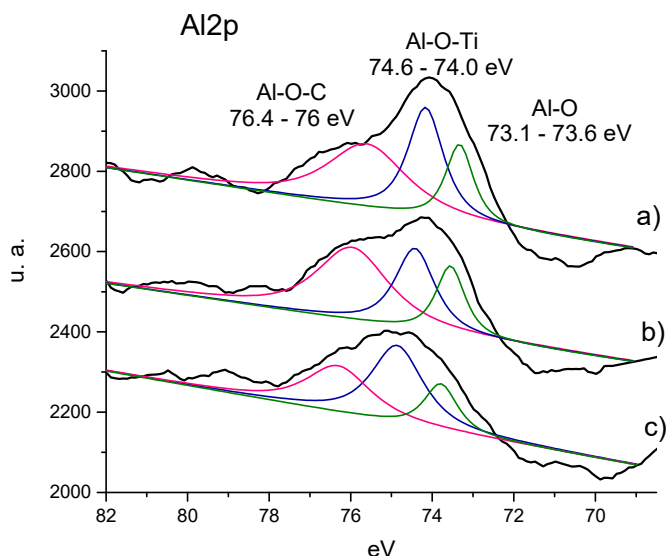


Figura 40. Deconvolución en la señal de Al2p del espectro XPS de a) Al-TiO₂ 0.5, b) Al-TiO₂ 0.275, c) Al-TiO₂ 0.05.

Estos resultados corroboran lo obtenido por espectroscopia Raman y difracción de rayos X. También se tiene la señal en 73.4 eV característica del enlace Al-O, diversos autores como es el caso de Zhang *et al.* relacionan esta señal a la formación de algún óxido de aluminio [62]. Sin embargo, autores como Lee *et al.* (2016) [61], reportan que el óxido de aluminio solo se puede formar a una relación molar mayores a 0.38 Al/Ti o ~17 wt% de aluminio incorporado o empleando temperaturas de calcinación superiores a 600°C, en los resultados obtenidos por Raman en este estudio, no se observó la presencia de óxidos de aluminio (**sección 4.5 e**)), por lo tanto se descarta la presencia de algún óxido. En 76 eV se presenta otra señal que indica que el aluminio también se encuentra formando enlaces con carbono Al-O-C por residuos del precursor de isopropóxido de aluminio en la superficie del catalizador [62].

En la **Figura 41**, se muestra la deconvolución de la señal en O1s encontrando dos señales, la señal dominante en 529.9 eV correspondiente a la energía de enlace del

electrón en O1s unidos en la estructura del TiO_2 y la otra señal en 530.5 eV asignada a la estructura Al-O [62].

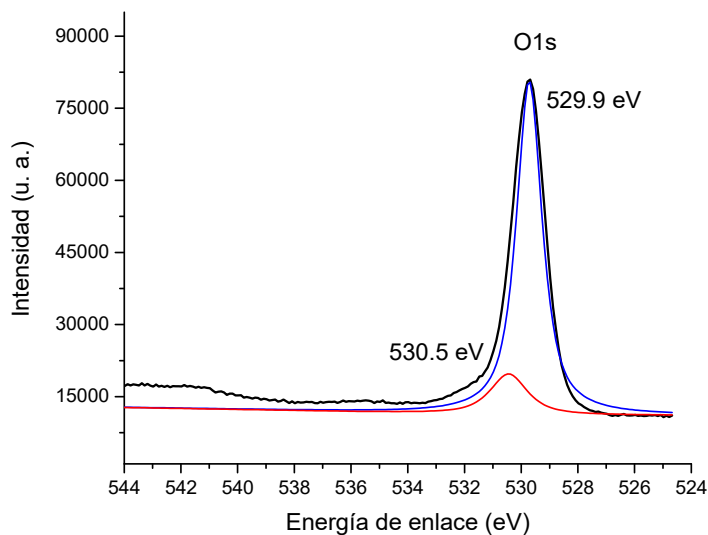


Figura 41. Deconvolución del espectro XPS del material Al- TiO_2 0.05 en la señal de O1s.

h) Determinación del área superficial y distribución del tamaño de poro de los catalizadores Al- TiO_2

En la **Figura 42** se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizados, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC son clasificadas como isotermas tipo IV para materiales mesoporosos, su rasgo distintivo es su lazo de histéresis, que se asocia con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos y la captación limitante en un rango de P/P_0 alto [64].

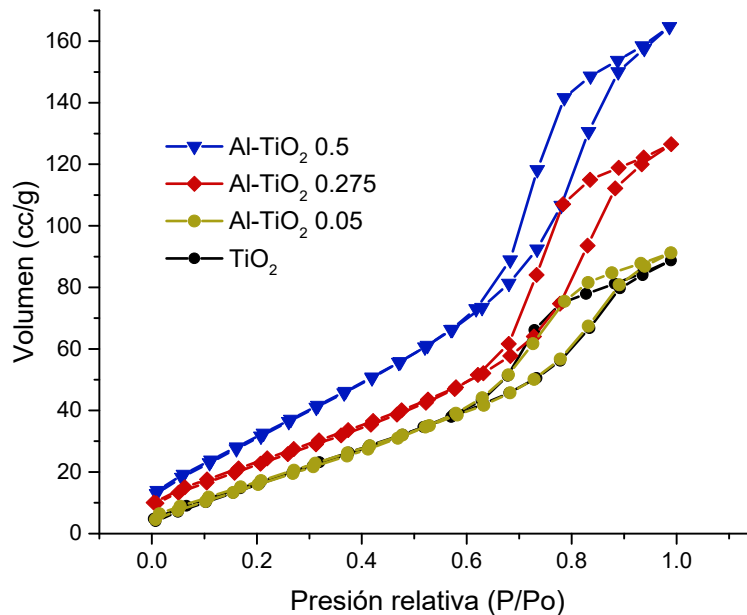


Figura 42. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores Al-TiO₂.

En la **Tabla 21** se muestran los valores de área superficial obtenidas mediante análisis BET, volumen y tamaño de poro empleando la función de BJH. Se puede observar claramente como la incorporación de aluminio en el TiO₂ produce poros con mayor diámetro con respecto al TiO₂ incrementando el volumen de poro del material. Para el caso del material Al-TiO₂ 0.05 no se observa un aumento en el volumen de poro por la baja cantidad de aluminio incorporado.

El área superficial del TiO₂ se incrementa conforme aumenta el porcentaje de aluminio incorporado, esto también se relaciona con la disminución del tamaño de cristalito obtenido mediante la técnica de DRX (**sección 4.5 d**)), debido a esto se espera que los catalizadores con un porcentaje mayor de aluminio incorporado en la red cristalina del TiO₂ presenten mayor adsorción de los contaminantes durante la degradación fotocatalítica de los contaminantes.

i) Punto de carga cero del material mediante el potencial Z

En la **Figura 43**, se muestran las gráficas para obtener el punto de carga cero (pcz) de los materiales con y sin aluminio. El TiO_2 sintetizado presentó un pcz en pH de 6.1 mientras que al incorporar un 0.05 % de aluminio se presenta una disminución del pcz a pH de 5.8. El óxido de aluminio es un óxido más básico que el TiO_2 (el pcz para el los materiales puros sin modificar de TiO_2 y Al_2O_3 son de 5.8 y 8.8, respectivamente), por lo que la presencia del Al como óxido de aluminio esperaría tener un movimiento del pcz hacia valores de pH más básico, se demuestra que no ocurre este efecto. Zhao *et al.* [65] explican que este efecto se debe a que el Al se incorpora formando el enlace Ti-O-Al, el cual se confirmó previamente mediante el análisis por XPS.

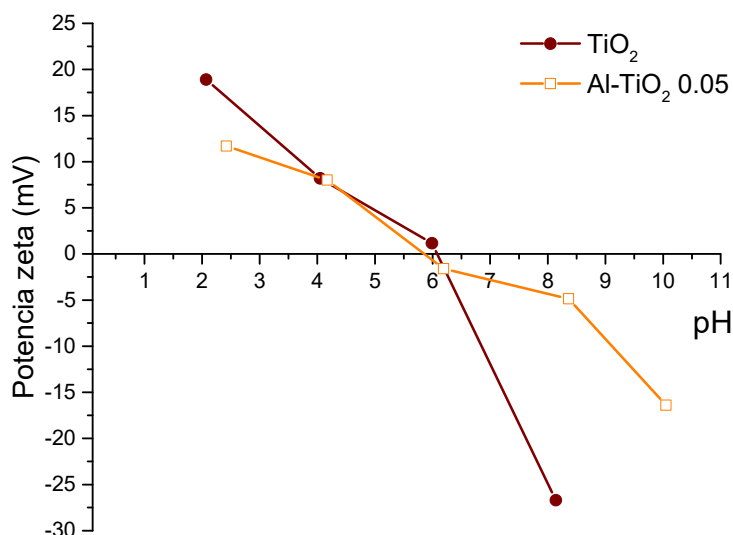


Figura 43. Gráfica de potencial Z vs pH para los catalizadores de TiO_2 y Al-TiO_2 0.05.

Un punto de carga cero menor significa un incremento en la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie del catalizador, estos grupos pueden reaccionar con los

huecos (h^+) formados en la activación del catalizador, produciendo una mayor cantidad de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) para favorecer el proceso de fotocátalisis [66].

4.5.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de Al-TiO₂ en la degradación de BPA y 4tBP

Para evaluar el efecto de los factores pH de la disolución y contenido de aluminio en el TiO₂ en la degradación de la mezcla de contaminantes BPA y 4tBP se realizó un diseño de experimentos factorial 3² empleando las condiciones experimentales descritas en la **sección 3.7**. El seguimiento de la degradación se realizó mediante cromatografía de líquidos, metodología establecida y evaluada anteriormente.

a) Análisis estadístico para la degradación de BPA y 4tBP.

En la **Tabla 22**, se muestra la matriz del diseño de experimentos empleado para evaluar el efecto de los factores en la degradación de BPA y 4tBP en mezcla. Se presentan los resultados experimentales del porcentaje de degradación para los experimentos planteados en el diseño de experimentos empleando como respuesta el porcentaje de degradación en 3 h de irradiación UV (365 nm, 30 W). El análisis de varianza se realizó para obtener los coeficientes de cada factor en las ecuaciones que describen la degradación y con ello obtener los valores de porcentaje de degradación predichos para BPA y 4tBP. La diferencia entre los valores predichos por el modelo con respecto a los experimentales fue menor al 5 % por lo tanto existe una correspondencia entre el modelo matemático y los resultados experimentales [67].

Tabla 22. Resultados del porcentaje de degradación de BPA y 4tBP para el experimentos de la matriz del diseño de experimentos factorial 3².

Exp.	Factor		Degradación-BPA (%)		Degradación-4tBP (%)	
	A: pH	B: % Al	Experimental	Predicho	Experimental	Predicho
1	3	0.05	44.1	44.8	35.8	36.9
2	9	0.05	41.6	42.0	31.0	30.9
3	3	0.5	8.2	8.9	3.1	4.6
4	9	0.5	39.3	39.8	26.8	27.2
5	3	0.275	28.6	27.2	29.2	26.6
6	9	0.275	42.2	41.2	35.3	34.9
7	6	0.05	47.9	46.7	37.7	36.7
8	6	0.5	28.8	27.6	20.7	18.7
9	6	0.275	36.5	37.5	32.7	33.5
10	6	0.275	36.6	37.5	33.8	33.5
11	6	0.275	37.0	37.5	31.1	33.5

Ecuaciones de regresión en unidades no codificadas

$$1) \text{ D-BPA (\%)} = 42.05 + 3.29 A - 113.6 B - 0.3653 A^*A - 6.8 B^*B + 12.48 A^*B$$

$$2) \text{ D-4tBP (\%)} = 33.79 + 2.18 A - 39.8 B - 0.308 A^*A - 115.5 B^*B + 10.57 A^*B$$

Así mismo, en la **Tabla 23**, se presenta el resumen de los modelos para BPA y 4tBP, en ambos casos se obtuvieron coeficientes de correlación cuadrático así como en el valor de R-cuadrático ajustado mayor al 95 %, lo cual indica que el modelo se ajusta adecuadamente a los valores experimentales. El coeficiente de correlación cuadrático de los valores predichos también presenta valores mayores del 90 % para BPA y del 80 % para 4tBP, esto indica que la predicción del modelo presenta un mejor ajuste en

la predicción para BPA que para 4tBP, sin embargo, un valor mayor del 80 % es aceptable por la complejidad del modelo cuadrático [68].

Tabla 23. Resumen de los modelos para BPA y 4tBP

	BPA	4tBP
S	1.351	2.128
R-cuad.	99.22 %	97.62 %
R-cuad. (ajustado)	98.44 %	95.24 %
R-cuad. (predicho)	94.75 %	84.20 %

La desviación estándar del modelo matemático se encontró por debajo del 5 % lo cual indica que la precisión en el ajuste del modelo es aceptable.

El análisis de varianza del diseño para BPA se muestra en la **Tabla 24**. Es importante destacar que el modelo presentó un valor de p significativo al igual que los dos factores evaluados (pH y %Al) sobre la respuesta: porcentaje de degradación del BPA. Se encontró que la interacción entre el pH y %Al fue significativa, esto indica que existe un efecto sinérgico entre los dos factores el cual afecta positivamente a la respuesta.

Tabla 24. Análisis de varianza para la degradación de BPA

<i>Fuente</i>	<i>GL</i>	<i>SC Ajust.</i>	<i>MC Ajust.</i>	<i>Valor F</i>	<i>Valor p</i>
Modelo	5	1158.70	231.741	126.88	0.000
Lineal	2	843.28	421.641	230.85	0.000
pH	1	296.27	296.269	162.21	0.000
%Al	1	547.01	547.013	299.49	0.000
Cuadrado	2	31.44	15.722	8.61	0.024
pH*pH	1	27.38	27.381	14.99	0.012
%Al*%Al	1	0.30	0.299	0.16	0.702
Interacción de 2 factores	1	283.98	283.978	155.48	0.000
pH*%Al	1	283.98	283.978	155.48	0.000
Error	5	9.13	1.826		
Falta de ajuste	3	8.97	2.989	36.16	0.027
Error puro	2	0.17	0.083		
Total	10	1167.84			

Factor significativo **p >0.05**

El análisis de varianza para la degradación de 4tBP (**Tabla 25**) arrojó resultados similares al BPA en donde el modelo fue significativo al igual que ambos factores evaluados (pH y %Al), así mismo también se encontró que la interacción pH*%Al fue significativa.

Tabla 25. Análisis de varianza para la degradación de 4tBP.

<i>Fuente</i>	<i>GL</i>	<i>SC Ajust.</i>	<i>MC Ajust.</i>	<i>Valor F</i>	<i>Valor p</i>
Modelo	5	928.770	185.754	41.00	0.000
Lineal	2	587.409	293.704	64.83	0.000
pH	1	104.198	104.198	23.00	0.005
%Al	1	483.211	483.211	106.66	0.000
Cuadrado	2	137.712	68.856	15.20	0.007
pH*pH	1	19.445	19.445	4.29	0.093
%Al*%Al	1	86.590	86.590	19.11	0.007
Interacción de 2 factores	1	203.649	203.649	44.95	0.001
pH*%Al	1	203.649	203.649	44.95	0.001
Error	5	22.652	4.530		
Falta de ajuste	3	18.791	6.264	3.24	0.244
Error puro	2	3.861	1.931		
Total	10	951.422			

Factor significativo **p >0.05**

En la **Figura 44** se muestran los gráficos de Pareto en donde los factores que superan la línea roja son significativos para la respuesta al 95 % de confianza, en este caso el porcentaje de degradación de BPA y 4tBP. En el caso del BPA se observó que el factor %Al incorporado fue el más significativo y presentó un efecto negativo sobre la respuesta (**Figura 44 a**)), después sigue el pH con un efecto positivo, seguido de la interacción entre ambos y finalmente el término cuadrático del pH. Para el 4tBP, el factor que mayor influencia tuvo sobre la respuesta fue el porcentaje de aluminio incorporado, de la misma manera que para BPA con un efecto negativo sobre la respuesta (**Figura 44 b**)), posteriormente la interacción entra el pH y %Al tiene más

efecto que el pH, este último con un efecto positivo, finalmente el efecto cuadrático del %Al.

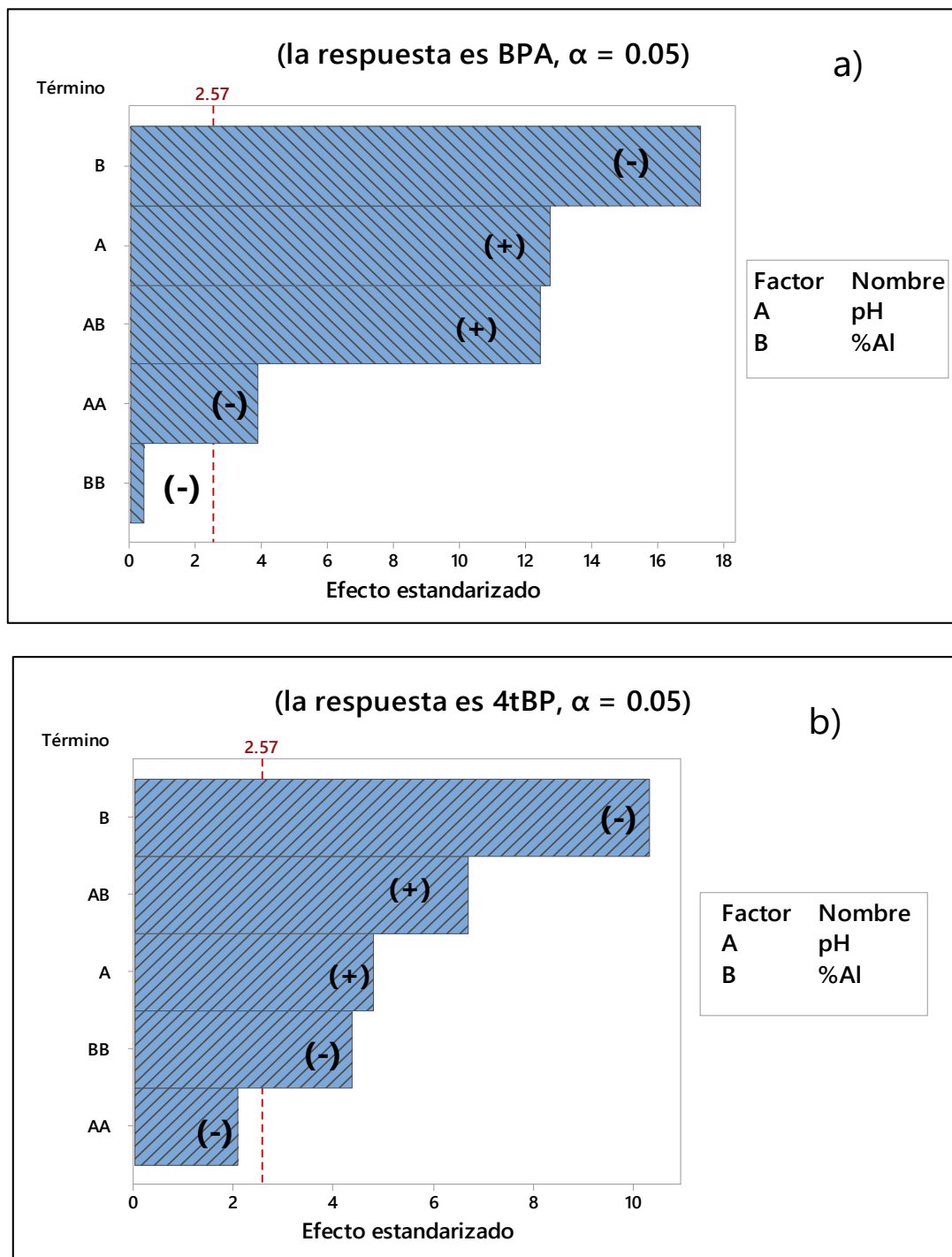


Figura 44. Gráfico de Pareto para efectos estandarizados de a) D-BPA, b) D-4tBP.

b) Maximización de la respuesta

Ya confirmado que el modelo se ajusta adecuadamente sobre la degradación fotocatalítica del BPA y 4tBP, se prosiguió a emplear las gráficas de contorno mostradas en la **Figura 45**, para visualizar el comportamiento de la respuesta con respecto a la variación de los factores evaluados.

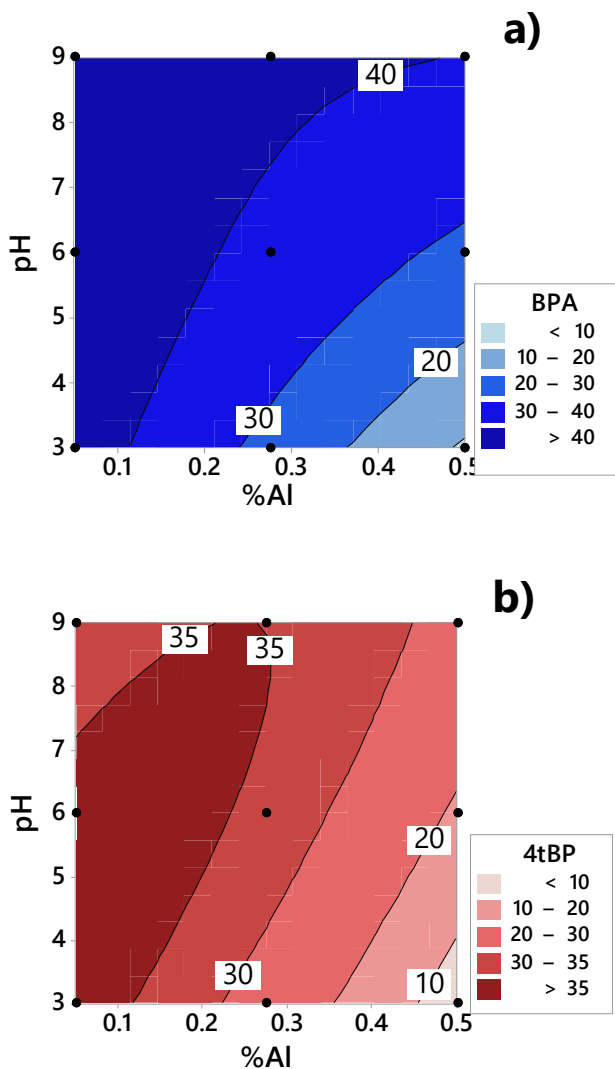


Figura 45. Gráficos de contorno para la degradación de a) D-BPA, b) D-4tBP.

El porcentaje de aluminio incorporado en el catalizador presenta un efecto favorable en la respuesta cuando se encuentra por debajo de 0.2 %, este efecto ya ha sido reportado por diversos autores, donde describen que a porcentajes mayores de incorporación de aluminio (> 0.5 wt%) disminuye el porcentaje de degradación de contaminantes orgánicos [21,35,59,61,69]. Se ha reportado que porcentajes de aluminio < 0.2 wt% reducen la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco, sin embargo, cuando la concentración de aluminio incorporado excede esta cantidad resulta en un efecto opuesto, generando centros de recombinación de electrones y huecos como una desventaja para los portadores de carga, haciendo la región de carga espacial más estrecha, resultando en un efecto detrimental en la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos [59,61,69].

La actividad fotocatalítica depende fuertemente del pH de la suspensión ya que la superficie del catalizador se modifica con respecto al pH [70]. La degradación de BPA y 4tBP se ve favorecida en valores de pH altos, a incorporaciones altas de aluminio. Cuando el pH supera el punto de carga cero del catalizador ($\text{pH}_{\text{pcz}} 5.8$) su superficie se carga negativamente generando una posible atracción sobre el BPA ($\text{pK}_a 9.6$) y 4tBP ($\text{pK}_a 10.2$) al encontrarse sin disociar por debajo del su pK_a , esta atracción hacia la superficie del catalizador favorece la degradación [70,71]. El efecto del pH predomina sobre la degradación de los analitos cuando se tienen incorporaciones de aluminio de 0.5 a 0.2 %. Sin embargo, cuando la incorporación de aluminio es menor a 0.1 % este efecto desaparece al no se observase diferencias en la degradación con respecto al pH, la degradación máxima comienza desde pH 3, esto se debe a que el % de aluminio incorporado tiene más efecto que el pH en la degradación fotocatalítica del BPA y 4tBP.

Para obtener el valor máximo en el porcentaje de degradación de ambos analitos (BPA y 4tBP), se empleó la maximización de la respuesta compuesta, lo que permitió encontrar un punto donde la degradación de ambos analitos fue favorecida.

En la **Tabla 26**, se muestra la mejor condición predicha por el modelo en la región estudiada (pH 5 y 0.05 % de aluminio incorporado), bajo estas condiciones se predicen porcentajes de degradación para BPA y 4tBP del 53.6 y 46.2 %, respectivamente.

Tabla 26. Maximización compuesta de la respuesta: D-BPA y D-4tBP

Mejor condición		Analito	Predicción (%D)	Experimental (%D) n=3	Error Rel. (%)
pH	4.9	BPA	53.6	52.7 ± 3.8	1.6
%Al incorporado	0.05	4tBP	46.2	48.1 ± 2.0	3.9

Al realizar el experimento por triplicado se obtuvieron valores experimentales de degradación del 52.7 ± 3.8 para BPA y 48.1 ± 2.0 % para 4tBP, con un error relativo menor al 5 % con respecto a los valores predichos, por lo tanto se puede decir que el modelo predice adecuadamente la degradación de BPA y 4tBP en el rango evaluado.

El mayor porcentaje de degradación se obtuvo con el material con bajo porcentaje de incorporación de aluminio Al-TiO₂ 0.05. En 2018 Kotzamanidi *et al.* presentó un resultado similar al evaluar un rango de incorporación de aluminio de 0.04 al 2 % en TiO₂. El material con 0.04 wt % de Al incorporado presentó la mejor eficiencia en la degradación de propilparabeno, debido a que la distancia de difusión para los portadores de carga desde el sitio donde se fotogeneran hacia la superficie del catalizador donde reaccionan es la óptima en este material, mejorando su actividad, ya que a concentraciones de dopante más altas, se produce una recombinación más rápida de los electrones afectando la eficiencia en la degradación [21].

Las condiciones seleccionadas de pH y Al incorporado en el catalizador de Al-TiO₂ para la degradación de BPA y 4tBP, se emplearon posteriormente para la degradación de estos contaminantes en agua residual.

4.5.3 Pruebas control en la degradación fotocatalítica de BPA y 4tBP.

Una vez obtenidas las mejores condiciones de degradación, así como el mejor catalizador, se prosiguió a realizar las pruebas control de adsorción, fotólisis y la comparación de la actividad fotocatalítica con respecto al material TiO_2 .

El catalizador Al- TiO_2 presentó porcentajes de adsorción de 12 y 17 % para BPA y 4tBP, respectivamente, alcanzando el equilibrio adsorción-desorción en aproximadamente 1 h de agitación (**Figura 46 a**).

En cuanto a la fotólisis de los analitos **Figura 46 b**) el 4tBP presentó un porcentaje de degradación de 1 % en 3 h de irradiación, mientras que para el BPA se alcanzó 4 % de degradación en el mismo tiempo de irradiación, por lo que la contribución por fotólisis se considera despreciable, siendo la mayor contribución la degradación por el proceso fotocatalítico.

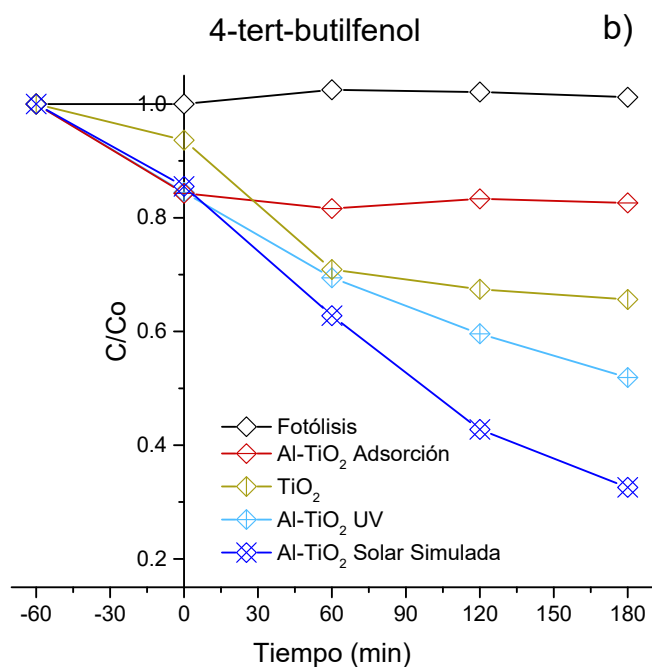
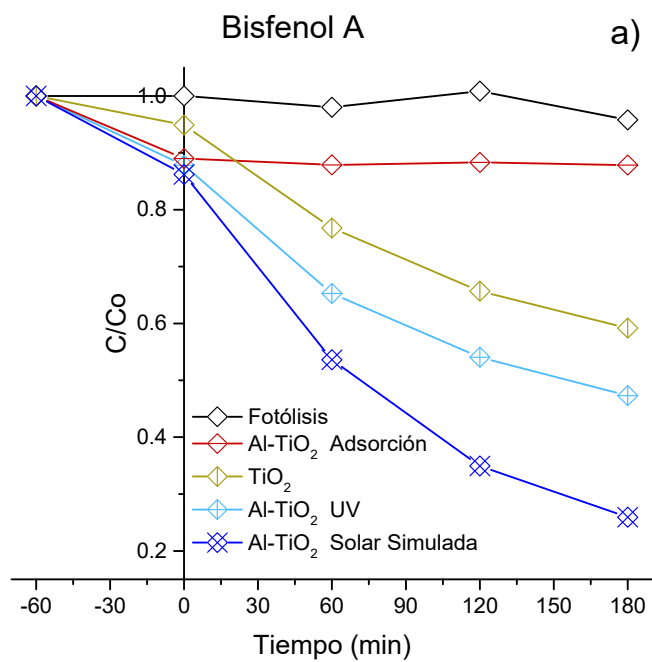


Figura 46. Degradación y pruebas control para a) BPA y b) 4tBP empleando 10 mg L^{-1} de c/u, volumen de 250 mL , 1 g L^{-1} de catalizador y pH 4.9; radiación solar simulada intensidad 30 W/m^2 .

La **Figura 46** muestra los resultados de las pruebas control descritas anteriormente, así como la degradación de BPA y 4tBP con el catalizador de TiO_2 sin dopar. El cual logro degradar un 40 % del BPA y 34 % del 4tBP en 3 h bajo radiación UV (365 nm, 30 W). Al comparar la degradación del TiO_2 sin dopar contra el material Al-TiO_2 0.05 se observó una mejora en la eficiencia de degradación, de un 40 % hasta un 52 % para BPA y de 34 a 48.1 % para 4tBP en 3 h de irradiación. Esto se atribuye a la eficiencia en la separación de cargas en el TiO_2 dopado con aluminio por la modificación en la estructura de la banda de energía electrónica del TiO_2 al incorporar el aluminio, el cual genera nuevos niveles energéticos que retardan la recombinación de electrones, además, de mejorar sus propiedades fisicoquímicas, tal como una mayor área superficial que favorece adsorción y difusión de los contaminantes [63].

El catalizador Al-TiO_2 0.05 alcanza un 52 y 48.1 % de degradación en 3 h para BPA y 4tBP. El porcentaje de degradación obtenido fue comparable a resultados previos descritos en la literatura, donde se empleó el catalizador de Al-TiO_2 en la degradación de contaminantes como el fenol (Shan *et al.*) con un porcentaje de degradación del 50% en 3 h de irradiación UV, empleando Al-TiO_2 con 5 wt% de aluminio [69]; para el colorante azul de metileno (Areerachakul *et al.*) se removió 58 % del colorante en 1 h de irradiación UV, con un catalizador de Al-TiO_2 con 0.25 % de Al incorporado [59] y Lee *et al.* describen 60 % de degradación del colorante azul de metileno en 120 min de irradiación UV, con el material con 0.38 % de Al incorporado [61]. En cuanto a la comparación con trabajos donde degradan BPA y 4tBP diversos autores emplean materiales complejos como los oxioduros de bismuto o el uso de radiación solar obteniendo porcentajes de degradación cercanos al 80 % [70,71,72].

Por lo anterior, se optó por probar otro tipo de fuente de radiación como lo es la radiación solar simulada (ver **Figura 46**), con esto incrementar el porcentaje de degradación y utilizar energía sustentable con una intensidad mayor a la de una lámpara UV común, además de aprovechar la ventaja de tener una menor E_g del catalizador (**sección 4.5 c**)) para esto se empleó un simulador solar (Sunset XLS+ Atlas, 300-800 nm) con condiciones estándar de intensidad para radiación solar de 30 W/m^2 , considerando las variaciones que pudiese tener emplear luz natural que depende de la estación del año y condiciones climatológicas.

Bajo esta radiación se alcanzó un porcentaje de degradación de 74.1 % para BPA y un 67.4 % para 4tBP en mezcla durante 3 h de reacción. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Wu *et al.* para la degradación de BPA, empleando el catalizador de TiO₂ dopado con N bajo radiación solar (24.06 W m⁻²), donde ellos alcanzan un porcentaje de degradación del 68 % en 60 min de reacción [73].

En la **Figura 47**, se muestra el porcentaje de mineralización de la mezcla de BPA y 4tBP en 180 min de reacción. Con el catalizador TiO₂ se obtuvo 28 % de disminución del COT, mientras que con el material de Al-TiO₂ bajo radiación UV se obtiene un 40.7 %, esto indica que la degradación de los contaminantes no se completó hasta la generación de CO₂ y H₂O en 3 h de reacción, mientras que al emplear la luz solar simulada el porcentaje de mineralización alcanzado fue comparable (39 %) al obtenido empleando radiación UV.

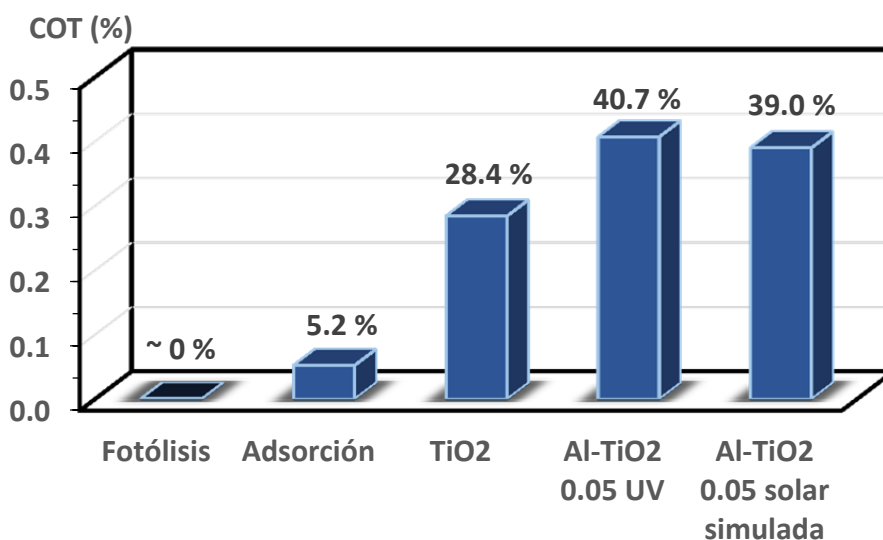


Figura 47. Porcentaje de mineralización de BPA y 4tBP para los procesos de degradación descritos en la **Figura 46**.

4.6 Seguimiento a intermediarios en la degradación de BPA y 4tBP

Debido a que la remoción del TOC se encuentra entorno al 40 %, se realizó la identificación de los intermediarios generados durante la degradación de ambos

contaminantes en mezcla. Para la detección de los intermediarios se empleó la cromatografía de líquidos con detección de espectrometría de masas **sección 3.8**. Se siguió la degradación de cada analito por separado y posteriormente en mezcla para evitar confusiones sobre el origen de cada subproducto. Se tomaron muestras cada hora durante cuatro horas de irradiación UV (365 nm; 35 W m⁻²). El análisis se realizó en el modo full scan y bajo las condiciones de separación y detección mostradas en el **anexo 3**.

En la **Figura 48**, se muestra la ruta propuesta para la degradación de BPA y 4tBP mediante el proceso de fotocatálisis, con base a los intermediarios encontrados durante su degradación. El ion común del BPA tiene una relación m/z de 226.80, mientras que el 4tBP m/z de 149.30. Para BPA se evidencia una ruptura entre el anillo aromático y el carbono con 4 enlaces, posiblemente por la acción de los radicales [•]OH, dando formación del 4-isopropenilfenol (**1**), 4-isopropanolfenol (**2**), 4-isopropilfenol (**3**) y la hidroquinona (**5**). Posteriormente las especies (**1-3**) siguen oxidándose hasta perder un carbón, dando la formación del 4-hidroxibenzaldehído (**4**) [74]. Finalmente la molécula pierde carbonos hasta producir la hidroquinona (**5**), donde se realiza la apertura de anillo y posteriormente se generan ácidos carboxílicos como el oxálico (**10**), málico (**11**) y fórmico (**12**) [75]. Los ácidos carboxílicos fueron determinados mediante cromatografía de exclusión iónica (ver **anexo 3**).

La degradación del 4tBP inicia mediante la acción de los radicales [•]OH sobre el terc-butilo, dando la generación del 4-isopropenilfenol (**1**) y el ácido 4-hidroxibenzoico (**7**), posteriormente siguen su oxidación hasta formar la hidroquinona (**5**) y proseguir con la apertura del anillo. A diferencia del B-PA, en la degradación del 4tBP se encontraron intermediarios correspondientes a la apertura del anillo de la hidroquinona, tal como el ácido 5-hidroxi-2,4-pentenoico (**8**) y el ácido 2,4-pentenodioico (**9**). Posteriormente se redujeron el tamaño de la cadena de estos intermediarios lineales para producir ácidos carboxílicos de cadena corta oxálico (**10**) málico (**11**) y fórmico (**12**) [75]. Al final de la reacción de degradación de la mezcla de BPA y 4tBP se tuvo la formación de CO₂ y H₂O, alcanzándose únicamente un 40 % de mineralización.

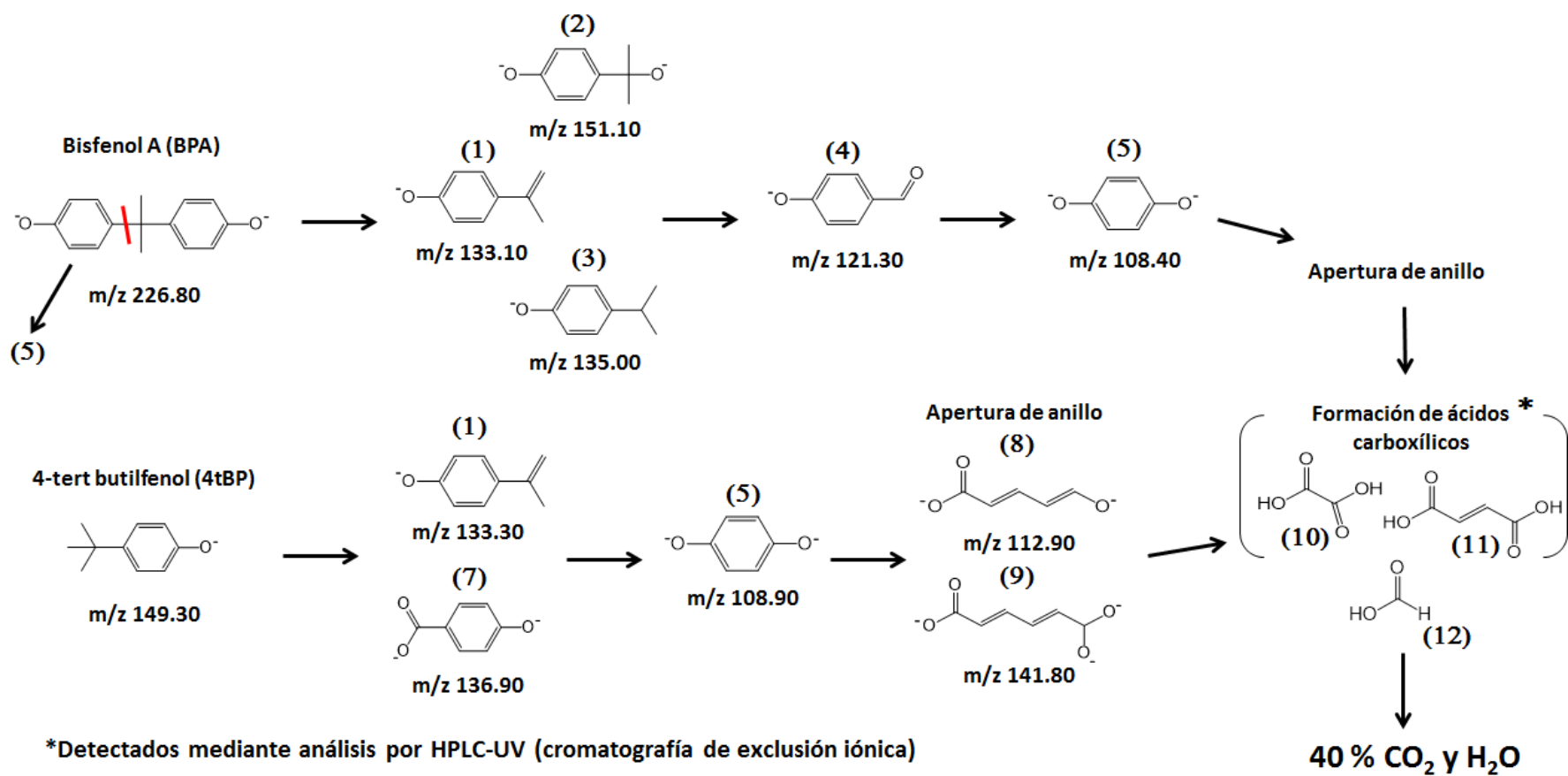


Figura 48. Ruta de degradación propuesta para BPA y 4tBP, obtenida mediante LC-MS.

4.7 Degradación de BPA y 4tBP en agua residual obtenida de la salida del reactor biológico.

Una vez obtenidas las mejores condiciones en la degradación de los compuestos en mezcla, se realizó la degradación de los contaminantes de estudio en una matriz real bajo radiación solar simulada. Se seleccionó una muestra de agua residual obtenida de la salida del reactor biológico de la Planta 1 (**sección 4.3**), debido a que es una de las PTAR más grandes de México y la más importante en Nuevo León. Otro factor por el cual se seleccionó el agua de este proceso de tratamiento, fue que en este punto de muestreo se detectó al menos uno de los dos contaminantes de estudio, el 4tBP (**sección 4.4**). Así mismo, este tipo de agua presenta una menor carga orgánica y menor COT (15.7 mg L^{-1}) que en la entrada de la planta, como se reportó en la **Tabla 9**, al haber pasado por un proceso de tratamiento secundario, por lo tanto la fotocátalisis heterogénea empleada como proceso terciario, podría llevar a cabo la degradación de estos contaminantes emergentes.

En la **Figura 49** se presenta la degradación de 4tBP y BPA en la matriz de agua residual de la salida del reactor biológico y se compara contra la realizada en agua destilada, se observó una ligera disminución en el porcentaje de degradación para BPA del 74.1 a 70 % y para 4tBP del 67.4 a 60 % en la matriz de agua residual. Sin embargo, esta diferencia no es significativa considerando la presencia de diferentes compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica que están presentes en el efluente y que dependiendo del pH de la disolución pueden ser adsorbidos a la superficie del catalizador actuando como secuestrantes de $\cdot\text{OH}$ y huecos (h^+) durante la fotocátalisis inactivando el catalizador [76]. De acuerdo a los resultados de la caracterización fisicoquímica del agua de la PTAR (**sección 4.3.1**), la matriz empleada presentó un valor de COT de 15.7 mg L^{-1} , atribuido a la presencia de especies orgánicas como los ácidos húmicos (HA) y fúlvicos, las cuales tienen un efecto importante sobre la actividad del catalizador ya que tienen la capacidad de ser adsorbidos en sus sitios activos reduciendo su área activa y por ende el porcentaje de degradación [76].

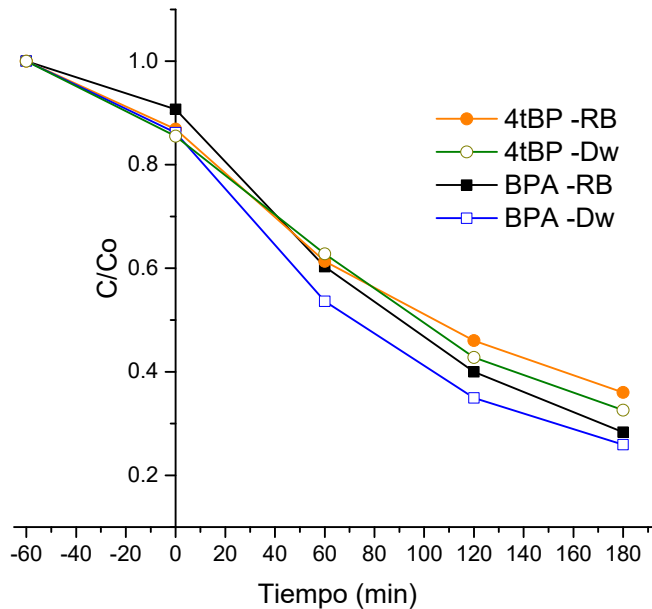


Figura 49. Degradación de BPA y 4tBP en matriz de agua residual de la salida del reactor biológico de la Planta 1; enriquecido con 10 mg L^{-1} de contaminante c/u, radiación solar simulada intensidad 30 W/m^2 . –RB reactor biológico, -Dw agua destilada.

En la **Tabla 27** se muestran los resultados del contenido de diversos iones metálicos presentes en la matriz de agua.

De los aniones presentes en el medio, la mayor concentración corresponde para los iones sulfato y cloruro. Naamen *et al.* [77] afirman que el ion sulfato y cloruro son los dos iones que reducen en mayor medida el proceso de la degradación por fotocátalisis heterogénea de contaminantes como el fenol bajo radiación UV, empleando TiO_2 como catalizador.

Tabla 27. Contenido de aniones y cationes en la muestra de agua residual de la salida del reactor biológico de la Planta 1.

Especie	Concentración (mg L ⁻¹) n=2
Cl ⁻	235
NO ₃ ⁻	< 1
SO ₄ ²⁻	360
PO ₃ ³⁻	20
Na ⁺	316
NH ₄ ⁺	225
K ⁺	15
Ca ²⁺	606

Valores obtenidos mediante cromatografía de intercambio iónico.

Así mismo Kotzamanidi *et al.* reportaron que a partir de una concentración de Cl⁻ de 250 mg L⁻¹ el catalizador sintetizado de TiO₂ con 0.04 % de aluminio incorporado comenzó a perder eficiencia en la degradación de propilparabeno a pH 6 y bajo radiación UV [21]. Al realizar la degradación de BPA y 4tBP bajo radiación solar (30 W/m²) a pH de 4.9 no se observó este efecto de inhibición en la degradación en la muestra de agua residual con una concentración de cloruros de 235 mg L⁻¹ y 360 mg L⁻¹ de SO₄²⁻, esto se atribuye al empleo de la radiación solar simulada (mayor intensidad y región del espectro UV y visible) [78].

Capítulo 5. Conclusiones

Se desarrolló un método analítico (SPE-MSFIA-HPLC-UV) para la determinación on-line de BPA y 4tBP en agua residual. El método alcanzó factores de enriquecimiento de 66 y 58, y límites de detección de 1.3 y 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para BPA y 4tBP, respectivamente.

Mediante el análisis de superficie de respuesta se encontraron condiciones adecuadas para la preconcentración de BPA y 4tBP a pH 7 y empleando una membrana de estireno divinilbenceno sulfonada (SDB-RPS), obteniendo una precisión y exactitud aceptables con base en la literatura.

La metodología automatizada permitió cuantificar BPA y 4tBP en agua residual en concentraciones de 5.9 a 21.5 $\mu\text{g L}^{-1}$, con recuperación del 72.2 a 99.8 % dependiendo de los componentes de matriz (etapa de tratamiento de la PTAR).

Los materiales Al-TiO₂ sintetizados mediante el método sol-gel asistido por microondas (MW) mostraron mayor actividad fotocatalítica en la degradación de BPA y 4tBP que el TiO₂ sin dopar, debido que el aluminio actúa como retardante en la recombinación del par electrón-hueco, sin embargo, la mineralización no fue completa (~ 40 %) en las 3 h de irradiación, por lo que se recomienda emplear tiempos mayores.

La incorporación efectiva y sustitucional de Al³⁺ (Al-O-Ti) en la estructura cristalina anatasa del TiO₂; se obtuvo mediante la síntesis vía sol-gel asistido por MW. Los catalizadores obtenidos presentaron una morfología esférica y tamaño nanométrico con formación de aglomerados. El borde de absorción de los catalizadores no se ve afectado cuando el porcentaje de aluminio incorporado superó 0.275%. Al incrementar el porcentaje de Al³⁺ en el TiO₂ disminuye el tamaño de cristalito y incrementa el área superficial del material.

La mejor condición en la degradación de BPA y 4tBP fue bajo radiación UV a pH 4.9 del medio y empleando el material Al-TiO₂ con 0.05 wt%.

Al emplear la radiación solar simulada se favorece la fotólisis de los compuestos incrementando el porcentaje de degradación, sin embargo, el porcentaje de

mineralización de los contaminantes no se redujo al emplear este tipo de radiación (~40 % de mineralización).

Mediante LC-MS se logró identificar los diferentes intermediarios correspondientes al TOC remanente del 60 %, con esto se establece una posible ruta de degradación para el BPA y 4tBP.

La matriz de agua residual de la salida del reactor biológico no afectó la actividad fotocatalítica del catalizador bajo radiación solar simulada alcanzándose porcentajes de degradación del 70 y 60 % para BPA y 4tBP en 3 h, por lo que esta metodología puede aplicarse como un tratamiento terciario en la remoción de este tipo de contaminantes emergentes.

Referencias

-
- [1] Miriam, J., Adriana, S., Jorge, U. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, (2012) 7 (2), 52-73.
- [2] Nimrod, A., Benson, W. Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates. *Critical Reviews in Toxicology* (1996) 26, 335–364
- [3] Lamas, J. Determinación de fragancias, conservantes y otros aditivos regulados en productos de uso cotidiano y atmósferas interiores. Tesis Doctorado, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2011.
- [4] Barse, A., Chakrabarti, T., Ghosh, K., Pal, K., Jadhao, B. One-tenth dose of LC 50 of 4- tert -butylphenol causes endocrine disruption and metabolic changes in *Cyprinus carpio*, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 86 (2006), 172–179.
- [5] Parashiela, M., Sheryn, D., Fan, Y., Sarangarajan, R., Boissy, R. A role for tyrosinase-related protein 1 in 4-tertbutylphenol-induced toxicity in melanocytes. *The American Journal Patologic*, (2006) 169 (5), 1652-1662.
- [6] Geens, T., Goeyens, L., Kannan, K., Neels, H., Covaci, A. Levels of bisphenol-A in thermal paper receipts from belgium and estimation of human exposure. *Science of the Total Environment*, (2012) 436, 30-3.
- [7] Mikołajewska, K., Stragierowicz, J., Gromadzińska, J. Bisphenol A - application, sources of exposure and potential risks in infants, children and pregnant women. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, (2015) 28 (2), 209-241.
- [8] Shuyana, D., Paula, N. Effects of bisphenol A on female reproduction, *Medicina Reproductiva y Embriología Clínica*, (2017) 4 (1), 52-58.
- [9] DIRECTIVA 2011/8/CE DE LA COMISIÓN de 28 de enero de 2011. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32011L0008>
- [10] European Union Risk Assessment Report P-TERT-BUTYLPHENOL CAS 98-54-4, Norwegian Pollution Control Authority, (2008) P.O. Box 8100 Dep.
- [11] García, A., Gallego, C., Font, G. Toxicidad del Bisfenol A: Revisión. *Revista de Toxicología* (2015), 32 (2), 144–160.
- [12] Nakamura, S., Daishima, S. Simultaneous determination of alkylphenols and bisphenol in river water by stir bar sorptive extraction with in situ acetylation and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (2004) 1038, 291–294.
- [13] Peña, A., Castillo, A. Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). *Talanta*, (2015) 18(1), 29–42.

-
- [14] Ruthann, A., Steven, J., Paul, W., Gang, S., Julia, G. Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on cape cod, Massachusetts. *Environmental Science Technologic*, (1998) 32, 861-869.
- [15] Sadao, N., Shigeki, D. Simultaneous determination of alkylphenols and bisphenol A in river water by stir bar sorptive extraction with in situ acetylation and termal desorption–gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, (2004) 1038, 291–294.
- [16] Sobhi, H., Ghambarian, M., Behbahani, M., Esrafil, A. Application of dispersive solid phase extraction based on a surfactant-coated titanium-based nanomagnetic sorbent for preconcentration of bisphenol A in water samples. *Journal of Chromatography A* (2017), 1518, 25–33.
- [17] Yingying, G.; Mingyu, D.; Hui, C.; Hai, F.; Jin, M. Preparation of hydrophilic carbon-functionalized magnetic microspheres coated with chitosan and application in solid-phase extraction of bisphenol A in aqueous samples. *Talanta*, 2012, 89, 189-194.
- [18] Rozaini, H., Yahaya, N., Saad, B., Kamaruzaman, S., Hanapi, M. Rapid ultrasound assisted emulsification micro-solid phase extraction based on molecularly imprinted polymer for HPLC-DAD determination of bisphenol A in aqueous matrices. *Talanta*, (2017) 242–249.
- [19] Hinojosa R., Guzmán J., Villanueva M., A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez. Semiconductor materials for photocatalytic oxidation of organic pollutants in: wastewater (Eds.). *Photocatalytic Semiconductors* (2015), 187–228.
- [20] K. Chiang, T.M. Lim, L. Tsen, C.C. Lee, Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂, *Applied Catalysis A: General* (2004), 261 (2), 225–237.
- [21] Kotzamanidi, S., Frontistis, Z., Binas, V., Kiriakidis, G., & Mantzavinos, D. Solar photocatalytic degradation of propyl paraben in Al-doped TiO₂ suspensions. *Catalysis Today* (2018), 313, 148–154.
- [22] Li, T., Zhao, Y., Hao, Y., Wang, J., Liu, H., Zhao, S., Chen, M. N-doped P25 TiO₂-amorphous Al₂O₃ composites: One-step solution combustion preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials* (2012), 239–240, 118–127.
- [23] Mendiola-Alvarez, S. Y., Guzmán-Mar, J. L., Turnes-Palomino, G., Maya-Alejandro, F., Caballero-Quintero, A., Hernández-Ramírez, A., & Hinojosa-Reyes, L.. Synthesis of Cr³⁺ -doped TiO₂ nanoparticles: characterization and evaluation of their visible photocatalytic performance and stability. *Environmental Technology* (2017), 3330, 1–35.
- [24] Mendiola-Alvarez, S. Y., Guzmán-Mar, J. L., Turnes-Palomino, G., Maya-Alejandro, F., Hernández-Ramírez, A., & Hinojosa-Reyes, L. UV and visible activation of
-

-
- Cr(III)-doped TiO₂ catalyst prepared by a microwave-assisted sol-gel method during MCPA degradation. *Environmental Science and Pollution Research* (2017), 24(14), 12673–12682.
- [25] Víctor, C. Introducción a los métodos de análisis en flujo. 1ª Edición, SCIWARE, S.L., Palma de Mallorca, 2006, 20-27.
- [26] Macías, J., Hinojosa, L., Caballero, A., de la Cruz, W., Ruiz, E., Hernández, A., Guzmán, L. Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol-gel method: characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides. *Photochemical Photobiological Science* (2015), 14(3), 536–542.
- [27] Boonjob, W., Miró, M., Segundo, A., Cerdà, V. Flow-through dispersed carbon nanofiber-based microsolid-phase extraction coupled to liquid chromatography for automatic determination of trace levels of priority environmental pollutants. *Analytical Chemistry* (2011), 83(13), 5237–5244.
- [28] Salazar, D., Hinojosa, L., Ruiz, E., Hernández, A., Guzmán, J. Determination of phthalates in bottled water by automated on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography with UV detection. *Talanta* (2017), 168, 291–297.
- [29] Ciofi, L., Ancillotti, C., Chiuminatto, U., Fibbi, D., Checchini, L., Orlandini, S., Del Bubba, M. Liquid chromatographic-tandem mass spectrometric method for the simultaneous determination of alkylphenols polyethoxylates, alkylphenoxy carboxylates and alkylphenols in wastewater and surface-water. *Journal of Chromatography A*, (2014) 1362, 75–88.
- [30] Yamazaki, E., Yamashita, N., Taniyasu, S., Lam, J., Lam, P., Moon, H., Kannan, K. Bisphenol A and other bisphenol analogues including BPS and BPF in surface water samples from Japan, China, Korea and India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, (2015) 122, 565–572.
- [31] Kumar, R., Gaurav, Kabir, A., Furton, G., Malik, K. Development of a fabric phase sorptive extraction with high-performance liquid chromatography and ultraviolet detection method for the analysis of alkyl phenols in environmental samples. *Journal of Separation Science* (2015), 38(18), 3228–3238.
- [32] Parmová, M., Chocholoušová, L., Chvojka, J., Solich, P., Šatínský, D. An on-line coupling of nanofibrous extraction with column-switching high performance liquid chromatography - a case study on the determination of bisphenol A in environmental water samples. *Talanta* (2018), 178, 141–146.
- [33] Reddy, K., Jain, R., Singh, R. Application of ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and automated in-port silylation for the simultaneous determination of phenolic endocrine disruptor chemicals in water samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Analytical Methods* (2014), 6, 1802–1810.
- [34] Guevara, E., Hinojosa, L., Caballero, A., Ruiz, E., Hernández, A., Guzmán, L. Potential of multisyringe chromatography for the on-line monitoring of the

-
- photocatalytic degradation of antituberculosis drugs in aqueous solution. *Chemosphere* (2015), 121, 68–75.
- [35] Murashkina, A., Murzin, P., Rudakova, V., Ryabchuk, K., Emeline, V., Bahnemann, W. Influence of the dopant concentration on the photocatalytic activity: Al-doped TiO_2 . *Journal of Physical Chemistry* (2015), 119(44), 24695–24703.
- [36] López, D. Foto-oxidación de bisfenol a bajo la acción de luz visible: el monitoreo de oxígeno disuelto como evidencia de la degradación. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 2015. <http://eprints.uanl.mx/11283/>
- [37] Xiao, X., Xing, C., He, G., Zuo, X., Nan, J., Wang, L. Solvothermal synthesis of novel hierarchical $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ nanoflakes with highly visible light photocatalytic performance for the degradation of 4-tert-butylphenol. *Applied Catalysis B: Environmental* (2014), 154–163.
- [38] Quattrocchi, O., Andrizzi, S., y Laba, R. Introducción a la HPLC. Aplicación y práctica. Edt. Artes Gráficas Farro. Buenos Aires. Argentina, 1992, pp. 407.
- [39] Ferrer, L., Cerda, V., Estela, M. Desarrollo de métodos automáticos de análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA) para la determinación del ion sulfuro en aguas. Tesis doctoral, Universidad de las islas baleares, Palma de Mallorca, 2017, 171.
- [40] Ruzicka, J., Marshall, G. Sequential injection: a new concept chemical sensors, process analysis and laboratory assays. *Analytica Chimica Acta* (1990), 237, 329–343.
- [41] Reis, B., Giné, M., Zagatto, E., Lima, J., Lapa, R. Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests, *Analytica Chimica Acta* (1994), 293, 129–138.
- [42] Cerda, V., Estela, J., Forteza, R., Cladera, A., Becerra, E., Altimira, P., Sitjar, P. Flow techniques in water analysis. *Talanta* (1999), 50, 695–705.
- [43] Doerfler, W., Hauffe, K. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis* (1964), 3, 171–178.
- [44] Bahnemann, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Sol Energy* (2004), 77, 445–459.
- [45] Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D. TiO_2 for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B Environmental* (2010), 99, 398–406.
- [46] Herrmann, J.M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*. (2005), 34, 49–65.

-
- [47] Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D. TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Appl Catal B Environ* (2010), 99, 398–406.
- [48] Ahmed, S., Rasul, G., Brown, R., Hashib, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *J Environ Manage* (2011), 92, 311–330.
- [49] Araceli, H., Iliana, M. Photocatalytic semiconductors: síntesis, caracterización, and environmental applications; Springer: New York, 2015; 229.
- [50] M. P. Pileni. Reverse micelles as microreactors, *J. Phys. Chem.* (1993), 97 (27), pp 6961–6973.
- [51] Skoog D. A., Holler, F. K., Nieman, T. A. Principios de Análisis Instrumental. 5ta Ed. Mc Graw Hill. España, 2001, 1028pp.
- [52] Yacamán, M.J., Reyes-Gasga, J. Microscopía Electrónica, Una visión del microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y Fondo de Cultura Económica. México, 1995, 143.
- [53] Norma, A. Activación solar del catalizador WO₃/TiO₂ para la degradación fotocatalítica de los plaguicidas malation y 2,4-D en medio acuoso, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2014.
- [54] Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopia Raman. <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf> (accesado el 18 de marzo del 2019).
- [55] Medina Valtierra J, RY Sato Berru, C Frausto Reyes. La Espectroscopia Raman Molecular y su Aplicación Ambiental. Conciencia Tecnológica No. 023. ITA 2003. Aguascalientes, México.
- [56] NOM-001-SEMARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, Diario oficial de la federación, México, 1996.
- [57] Zaher, K., Hammam, G. Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research* (2014), 13 (1), 42–48.
- [58] Mahmoudian-boroujerd, L., Karimi-jashni, A., Hosseini, S., Paryan, M. Urban Wastewater Characteristic and its Management in Urban Areas—A Case Study of Mysore City, Karnataka, India, *Journal of Water Resource and Protection* (2010), 2, 717-726.
- [59] Areerachakul, N., Sakulkhaemaruehai, S., Johir, M. A. H., Kandasamy, J. Photocatalytic degradation of organic pollutants from wastewater using aluminium doped titanium dioxide. *Journal of Water Process Engineering*, 27(2019), 177–184.

-
- [60] Santos, L., Aguilar, T., Sanchez-coronilla, A., Navas, J. Electronic and Structural Properties of Highly Aluminum Ion Doped TiO₂ Nanoparticles: A Combined Experimental and Theoretical Study, *ChemPhysChem* (2014), 15, 2267–2280.
- [61] Lee, D., Korea, S., Kim, B. Crystal Structure and Photocatalytic Activity of Al-Doped TiO₂ Nanofibers for Methylene blue Dye Degradation, *Journal of Nanoscience and nanotechnology* (2017), 16, 5341 - 5344.
- [62] Zhang, W., Pei, X., Chen, J., He, H. Materials Science in Semiconductor Processing Effects of Al doping on properties of x Al – 3 % In – TiO₂ photocatalyst prepared by a sol – gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing* (2015), 38, 24–30.
- [63] Liu, S., Liu, G., Feng, Q. Al-doped TiO₂ mesoporous materials: synthesis and photodegradation properties, *J Porus Mater* (2010), 17, 197–206.
- [64] Lowell, S., Shields, E., Thomas, A., Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: Surface Area, Pore Size and Density. *The Netherlands* (2006). 345.
- [65] Zhao, D., Chen, C., Wang, Y., Ma, W., Zhao, J., Rajh, T., Zang, L. Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on Al (III) - Modified TiO₂: Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer, *Environmental Science Technology* (2008), 42, 308–314.
- [66] Pang, Y., Abdullah, A. Fe³⁺ doped TiO₂ nanotubes for combined adsorption-sonocatalytic degradation of real textile water. *Applied Catalysis B Environmental* (2013), 129, 473-481.
- [67] Barka, N., Abdennouri, M., Boussaoud, A., Galadi, A., Baa, M., Bensitel, M., Sadiq, M. Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension, *Arabian Journal of Chemistry* (2014), 7, 752–757.
- [68] Mahmoudian-boroujerd, L., Karimi-jashni, A., Hosseini, S. N., Paryan, M. Optimization of rDNA degradation in recombinant Hepatitis B vaccine production plant wastewater using visible light excited Ag-doped TiO₂ nanophotocatalyst. *Process Safety and Environmental Protection* (2019), 122, 328-338.
- [69] Shan, M., Yu, J., Pang, S., Qiu, L. Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of Al-doped, *Advanced Materials Research* (2013), 675, 337–340.
- [70] Bechambi, O., Sayadi, S., Najjar, W. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2015), 32, 201–210.
- [71] Bechambi, O., Jlaiel, L., Najjar, W., Sayadi, S. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of Ce e ZnO: Evolution of kinetics, toxicity and photodegradation mechanism. *Materials Chemistry and Physics* (2016), 173, 95–105.
-

-
- [72] Xiao, X., Xing, C., He, G., Zuo, X., Nan, J., Wang, L. Solvothermal synthesis of novel hierarchical $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ nanoflakes with highly visible light photocatalytic performance for the degradation of 4-tert-butylphenol. *Applied Catalysis B: Environmental* (2014), 148–149, 154–163.
- [73] Wu, C., Kuo, C., Lin, C., Chiu, P. Preparation of N-TiO₂ Using a Microwave / Sol-Gel Method and Its Photocatalytic Activity for Bisphenol A under Visible-Light and Sunlight Irradiation, *International Journal of Photoenergy* 2013, 9, 231 -238.
- [74] Bechambi, O., Sayadi, S., Najjar, W. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO : Effect of operational parameters and photodegradation mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32 (2015), 201 – 210.
- [75] Bechambi, O., Jlaiel, L., Najjar, W., & Sayadi, S. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of Ce e ZnO : Evolution of kinetics, toxicity and photodegradation mechanism. *Materials Chemistry and Physics* (2016), 173, 95 – 105.
- [76] Vela, N., Calín, M., Yáñez-gascón, M. J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G. Solar reclamation of wastewater effluent polluted with bisphenols, phthalates and parabens by photocatalytic treatment with TiO₂/Na₂S₂O₈ at pilot plants, *Chemosphere* (2018), 212, 95-104.
- [77] Naeem, K., Ouyang, F. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity. *Physica B: Condensed Matter* (2009), 405 (1), 221-226.
- [78] Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., Hashib, M. A. In fluence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater : A short review. *Journal of Environmental Management* (2011), 92(3), 311–330.

ANEXOS

Anexo 1. Disposición de los residuos generados.

De acuerdo al reglamento del departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL (**Tabla A1**).

Tabla A1. Disposición de residuos.

Residuos de:	Colector
Subproductos de degradación (compuestos orgánicos).	E org.
Degradación (sólidos)	B
Digestión, Síntesis (ácidos orgánicos)	A
Fase móvil, solventes	C

Clasificación de colectores.

Colector A: soluciones salinas pH 6 - 8, sales, ácidos y bases orgánicas.

Colector B: Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas.

Colector C: Tóxicos e inflamables, aminas, solventes orgánicos no halogenados.

Colector E org: Muy tóxico, cancerígeno, orgánico.

Anexo 2. Curvas de calibración para las diferentes metodologías analíticas

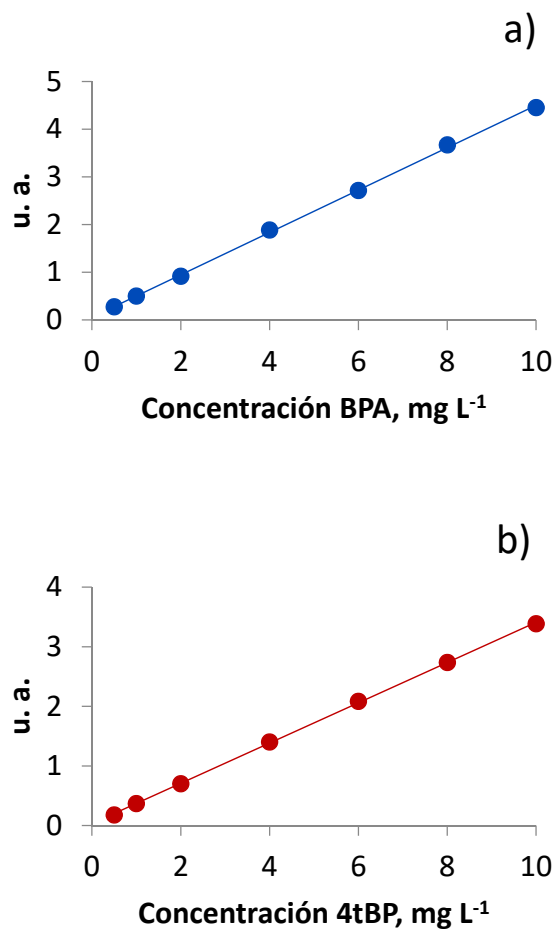


Figura A1. Curva de calibración para a) BPA y b) 4tBP, obtenidas por HPLC-UV en el rango de concentraciones de 0.5 a 10 mg L⁻¹.

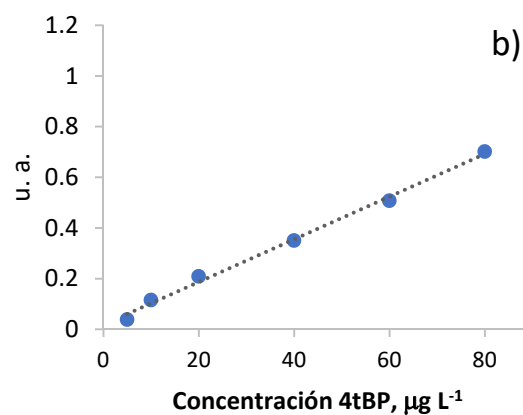
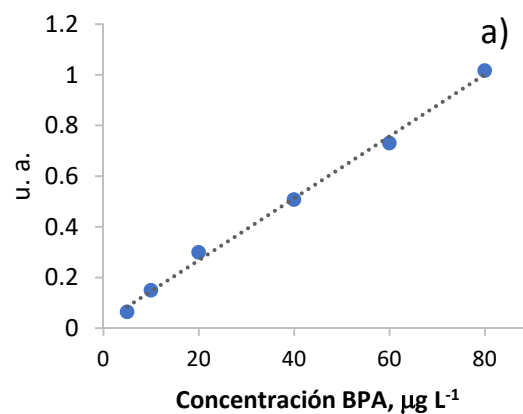


Figura A2 Error! Sólo el documento principal.. Curvas de calibración para a) BPA y b) 4tBP, obtenidas con el sistema On-line SPE-MSFIA-HPLC-UV.

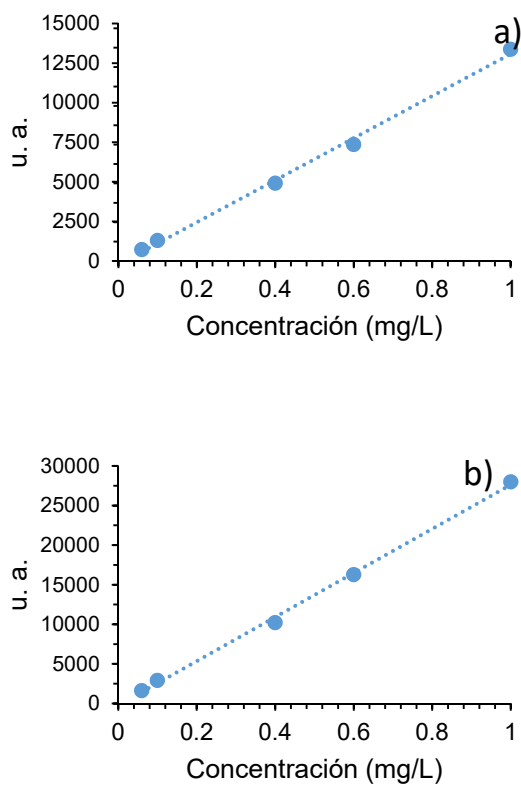


Figura A3. Curvas de calibración por MP-AES para la determinación de aluminio a longitudes de onda de a) 394.4 nm y b) 496.15 nm.

Tabla A2 Error! Sólo el documento principal.. Parámetros analíticos obtenidos para la cuantificación de aluminio por MP-AES.

Longitud de onda (nm)	Rango de trabajo	Ecuación de la recta	R ²	LOD (mg L ⁻¹)
394.4 nm	0.06 – 1 mg L ⁻¹	y= 13296x - 217.66	0.9968	0.0011
396.1 nm	0.06 – 1 mg L ⁻¹	y= 27879x – 239.42	0.9982	0.00018

Anexo 3. Condiciones cromatográficas y de detección LC-MS para la identificación de intermediarios en la degradación de BPA y 4tBP.

Tabla A3. Parámetros establecidos para la detección por masas.

	BPA	4tBP
Rango de m/z	50-400	50-300
Tiempo de escaneo	80	80
Fragmentación	120 V	80 V
Voltaje de aceleración	1 V	1 V
polaridad	negativa	negativa
Temperatura del gas (°C)	250	
Flujo del gas (L min ⁻¹)	11	
Voltaje de capilar	(+) 3850, (-) 4000	
Nebulizador (psi)	40	

Tabla A4. Gradiente de temperatura empleado para la separación por cromatografía (LC-MS)

Tiempo (min)	AcNH ₄ (%)	AcCN (%)	Flujo (mL min ⁻¹)
0	95	5	0.3
1	95	5	0.3
6	0	100	0.4
9	0	100	0.4
11	95	5	0.3

Columna: Eclipse pluss C18, 2.1 x1 50 mm; 3.5mm

Volumen de inyección: 40 mL

Fase Móvil: acetato de amonio (AcNH₄) 10 mM:acetonitrilo (AcCN)

Tabla A5. Parámetros analíticos para la determinación de BPA y 4tBP en las condiciones establecidas en LC-MS.

Analito	Rango de trabajo (mg L ⁻¹)	Ecuación de la recta	R ²	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
BPA	0.05 – 10	y= 117046x + 18044	0.9981	0.005	0.044
4tBP	0.05 – 10	y= 20355x + 1395	0.9994	0.013	0.018

Anexo 4. Evaluación de migración del BPA y 4tBP en biberones

Para la determinación de la migración de BPA y 4tBP en biberones se realizó en base al reglamento establecido por la Unión Europea N° 10/2011, empleando como simulante agua bidestilada.

Las muestras se consiguieron en un mercado local, seleccionando tres marcas con diferente calidad: dos evenflo y una de la marca ternura y con capacidad para 120 mL, en todas se incluye la leyenda libre de BPA **Figura A4**.



Figura A4. Muestras obtenidas de un centro comercial local.

Para la pruebas de migración de BPA y 4tBP, a las muestras se les adicionó agua ultra pura hasta cubrir completamente el material (~200 mL) posteriormente se cerró y se sometió a calentamiento en baño de agua a 100 °C durante 1 h, una vez terminado el tiempo de calentamiento, la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente para

posteriormente analizar el extracto. Con base en la norma Europea, al ser materiales que son empleados en más de una ocasión se le debe realizar a cada muestra al menos 3 extracciones para evaluar el desprendimiento de los analitos con respecto al uso.

Un factor que se considera significativo es el espesor del material ya que esto se puede relacionar posteriormente con la calidad del material. Para obtener el espesor de los materiales, las muestras fueron recortadas después de su análisis en diferentes secciones clasificadas como se observa en la **Figura A5** y empleando un vernier se midió el espesor del material en diferentes puntos las lecturas fueron promediadas (n=9).

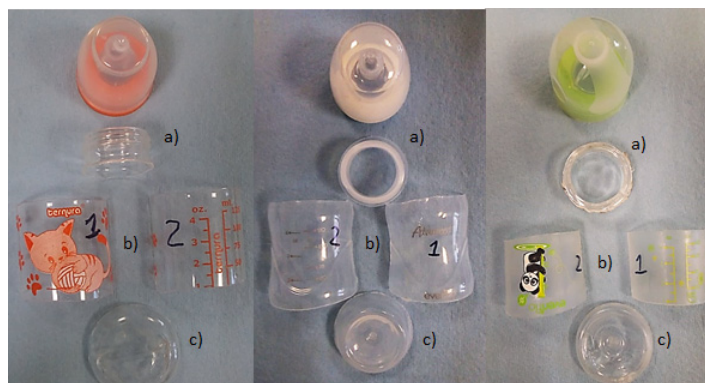


Figura A5. Diferentes secciones donde se realizaron las mediciones de espesor en biberones: a) boca; b) cuerpo; c) fondo.

La cuantificación de BPA y 4tBP se realizó mediante el método SPE-MSFIA-HPLC-UV cuyos parámetros analíticos se describen en la **sección 4.3**.

Determinación de migración del BPA y 4tBP en biberones

En la **Tabla A6** se presenta la cuantificación de BPA y 4tBP en las muestras después de los ensayos de migración. Se encontró que en el biberón de la marca Ternura presenta la mayor concentración de ambos analitos, en la primer extracción se cuantificó BPA y 4tBP en concentraciones de 4.1 y 10.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, después de realizar una segunda extracción, la concentración de BPA disminuyó a 3.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ mientras que la concentración del 4tBP incrementó hasta 15.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ posiblemente por la degradación del material; en la tercera extracción el contenido de BPA estuvo por encima del límite de detección mientras que el 4tBP se siguió encontrando en una menor concentración de 7.9 $\mu\text{g L}^{-1}$, cabe destacar que la Unión Europea prohibió el empleo de estos plastificantes en biberones, Además de que esta marca asegura que sus productos son libres de BPA, sin embargo, para lograr una evidencia más contundente es necesario ampliar el muestreo y número de análisis. En la marca Evenflo León solamente se cuantificó BPA en la primera extracción con una concentración de 6.4 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que Evenflo Advance no se encontró la presencia de los analitos en ninguna de las extracciones.

Tabla A6 Determinación de BPA y 4tBP en biberones comerciales.

Marca	#Extracción	Analito ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Espesor (mm)		
		BPA	4tBP	Cuerpo	Boca	Base
Ternura (policarbonato)	1	4.1 ± 0.9	10.4 ± 0.5	0.62 ± 0.16	0.93 ± 0.06	0.73 ± 0.05
	2	3.6 ± 1.3	15.3 ± 2.8			
	3	<LOD	7.9 ± 1.1			
Evenflo León (polietileno)	1	6.4 ± 2.8	<LOD	0.76 ± 0.15	1.45 ± 0.07	1.10 ± 0.28
	2	<LOD	<LOD			
	3	<LOD	<LOD			
Evenflo Advance (polietileno)	1	<LOD	<LOD	0.95 ± 0.27	1.68 ± 0.09	0.95 ± 0.10
	2	<LOD	<LOD			
	3	<LOD	<LOD			

El espesor de los diversos materiales se incrementa conforme es mejor su calidad, la marca Ternura presentó un espesor de 0.62 mm en el cuerpo del recipiente, la marca Evenflo y Evenflo Advance tienen espesores de 0.76 y 0.95 mm.